

***In situ-* und *online*-Raman-Spektroskopie zur  
Analyse von Halbleiterheterostrukturen aus  
 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und Gruppe-III-Nitriden**

von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte  
Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Andreas Schneider  
geboren am 20.12.1963 in Köln  
eingereicht am 11. Oktober 2000

Gutachter: Prof. Dr. D. R. T. Zahn  
Prof. Dr. J. Geurts  
Prof. Dr. H.-J. Hinneberg

Tag der Verteidigung: 31. Mai 2001

## Bibliographische Beschreibung

*Schneider, Andreas:*

In situ- und online-Raman-Spektroskopie zur Analyse von Halbleiter-heterostrukturen aus  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und Gruppe-III-Nitriden/Andreas Schneider

Dissertation (Naturwissenschaftliche Fakultät, TU Chemnitz)  
TU Chemnitz, 2002

## Referat: *In situ*- und *online*-Raman-Spektroskopie zur Analyse von Halbleiterheterostrukturen aus $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ und Gruppe-III-Nitriden

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden die Untersuchungen an II-VI-Halbleitern und Gruppe-III-Nitriden erheblich intensiviert, um Leuchtdioden und Laserdioden, die im blauen Spektralbereich arbeiten, herstellen zu können. Trotz jüngster Erfolge sind immer noch Untersuchungen ihrer Kristall- und Grenzflächeneigenschaften von großem Interesse. *In situ*- und *online*-Raman-Spektroskopie – oder auch Raman-Monitoring genannt – bietet unter anderem die ausgezeichnete Möglichkeit, das Wachstum von Halbleiterschichten ohne Unterbrechung zu verfolgen. Dabei können nicht nur die Oberflächeneigenschaften untersucht werden, wie bei den meisten *in situ*-Meßmethoden, sondern entsprechend der Lichteindringtiefe können gleichzeitig auch Informationen über das Substrat und über die Grenzfläche Schicht/Substrat gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Wachstumsprozesse von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ - und GaN-Schichten sowie des stickstoffdotierten ZnSe:N untersucht. Zur Schichtherstellung wurde die Molekularstrahlepitaxie (MBE) verwendet. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die chemische Zusammensetzung der Halbleitermaterialien, Verspannungen von Schicht und Substrat, auf den Einbau von Fremdatomen wie Stickstoffradikale in ein Kristall, die Dotierung und die strukturelle Ordnung der Halbleiter sowie deren kristalline und amorphe Phase gerichtet. Neben den MBE-Wachstumsprozessen wurden temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung an  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und ZnSe:N sowie Desorptions-, Adsorptions- und Phasenübergänge von a-As, a-Se und Sb studiert. Die Nitridierung von GaAs(100) mittels eines Stickstoffplasmas aus einer rf-Quelle wurde ebenso untersucht.

Bei den Desorptions- und Adsorptionsprozessen konnten spontane Phasenübergänge von Se und Sb identifiziert und daraus Kristallisationstemperatur bzw. kritische Schichtdicke der Kristallisation auf ZnSe/GaAs-Heterostrukturen bestimmt werden. Beim Heizen einer ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur, dessen GaAs-Substrat eine hohe Si-Dotierung besaß, konnte eine Si-Clusterbildung an der Grenzfläche der Struktur bemerkt werden.

Die Streumechanismen der temperaturinduzierten resonanten Raman-Streuung an  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  konnten als intrinsische und störstelleninduzierte resonante Streuung identifiziert werden. Eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Bandlücke war daraus möglich. Die Größe der Bandlücke konnte mit den Verspannungen der pseudomorph verspannten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ /GaAs-Heterostrukturen in Korrelation gebracht werden.

Verspannungen und Stöchiometrie zwischen Se und S wurden bei  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht und Aussagen über die kritische Schichtdicke für Verspannungen konnten gemacht werden.

Die strukturellen Eigenschaften von ZnSe:N, das für p-leitende Schichten in Halbleiterbauelementen bevorzugt wird, wurde bezüglich des Einflusses von molekularem, atomarem und ionisiertem Stickstoff in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Neutraler atomarer Stickstoff scheint dafür verantwortlich zu sein, das solche Schichten mit einem hohen amorphen Anteil erzeugt werden. Solche Proben zeigten nicht mehr eine deutliche resonante Raman-Streuung wie bei den Untersuchungen der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten. Die resonante LO- und 2LO-Streuung des ZnSe wurden als Indikatoren dieser Eigenschaften identifiziert.

Die Nitridierung des GaAs ergab, daß damit GaN-Kristalle erzeugt werden konnten, aber als Folge dessen die Oberflächenmorphologie des GaAs erheblich gestört wurde. Der Einbau von Stickstoffradikalen führt zu einer kompressiven Verspannung des GaAs.

Beim GaN-Wachstum konnte ähnlich der Nitridierung von GaAs auch hier eine kompressive Verspannung des Substrates durch den Stickstoffeinbau beobachtet werden. Der Einfluß der Substratnitridierung sowie von GaN-Pufferschichten, die bei geringerer Temperatur als die der anschließenden GaN-Deposition hergestellt wurden, auf die kristalline Phase sowie Verspannungen konnte gezeigt und analysiert werden. Die Wachstumsrate des GaN ist zudem signifikant von der Oberflächenmorphologie des Substrates abhängig und ändert sich mit zunehmender Schichtdicke.

Schlagworte: Raman-Spektroskopie, *online*- und *in situ*-Monitoring, resonante Raman-Streuung, II-VI-Halbleiter, Gruppe-III-Nitride, Molekularstrahlepitaxie (MBE), metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE),  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , ZnSe:N, GaN, GaAs-Nitridierung, Dotierung, Verspannungen, Spatial-Correlation-Modell, Schichtdickenabhängigkeit, Heterostrukturen, Morphologie, Stickstoffplasma.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Einführung in die Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Raman-Spektroskopie	11
2.1.1	Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle	19
2.1.2	Einflüsse von Temperatur, Verspannung, Kristallinität und Dotierung	23
2.1.3	Raman-Streuung von Halbleiterlegierungen	44
2.1.4	Resonante Raman-Streuung	49
2.1.5	Abhängigkeit der Halbleiterbandlücke von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur	57
2.1.6	Raman-Monitoring	62
2.2	Materialsysteme	65
2.2.1	Substrate	65
2.2.1.1	a-As / GaAs(100)	65
2.2.1.2	Si(111)	71
2.2.2	a-Se/ZnSe/GaAs(100)	73
2.2.3	Binäre und ternäre Halbleiter	74
2.2.3.1	$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$	74
2.2.3.2	$\text{ZnSe:N}$	76
2.2.3.3	Gruppe-III-Nitride	77
<b>3</b>	<b>Experimentelle Versuchsanordnung</b>	<b>80</b>
3.1	Raman-Spektrometer	80
3.2	MBE-Kammer	85
3.3	Weitere Meßmethoden	92
3.1.1	LEED-Optik	92
3.1.2	PL-Spektroskopie	93
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>97</b>
4.1	Temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung an $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$	97
4.1.1	$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben und Resonanzexperiment	97
4.1.2	Schwefelgehalt der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -MOVPE-Schichten	98
4.1.3	Resonanz der Raman-Streuintensität bei der $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ / GaAs-Heterostruktur	100
4.1.4	Resonanz der Raman-Streuintensität bei den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ / GaAs-Heterostrukturen ( $x=0.07\ldots 0.31$ )	109
4.2	Monitoring von Desorptions-, Adsorptions- und Kristallisationsprozesse sowie Clusterbildung	119
4.2.1	Se-Decapping von a-Se /ZnSe /GaAs(100)	119

4.2.2 <i>Sb-Adsorption auf ZnSe/GaAs(100)</i>	122
4.2.3 <i>Si-Clusterbildung an der Halbleitergrenzfläche von ZnSe/GaAs(100)</i>	125
4.3 <b>Monitoring des Wachstums von II-VI-Halbleitern</b>	130
4.3.1 <i>ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> auf GaAs(100)</i>	130
4.3.1.1 <i>Einfluß des Laserlichtes auf das Schichtwachstum</i>	131
4.3.1.2 <i>Monitoring bei Raumtemperatur</i>	135
4.3.1.3 <i>Monitoring bei 180°C</i>	140
4.3.1.4 <i>Monitoring bei 270°C und weiterer Depositionstemperaturen</i>	143
4.3.2 <i>Wachstum von dotiertem ZnSe</i>	149
4.3.2.1 <i>Experimentelle Wachstumsbedingungen</i>	149
4.3.2.2 <i>Raman-Monitoring</i>	151
4.3.2.3 <i>Einfluß der Stickstoff-Plasma-Dotierung auf die Wachstumsrate</i>	155
4.3.2.4 <i>Eigenschaften von Schicht und Substrat während des Wachstums</i>	158
4.3.2.5 <i>Einfluß auf das Wachstum durch die Beleuchtung des Lasers</i>	171
4.3.2.6 <i>Temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung</i>	176
4.3.2.7 <i>Einfluß von Ionen</i>	182
4.4 <b>Monitoring des Wachstums von Gruppe-III-Nitriden</b>	187
4.4.1 <i>Nitridierung</i>	188
4.4.1.1 <i>Durchführung / Ergebnisse</i>	188
4.4.1.2 <i>Diskussion</i>	189
4.4.2 <i>Schichtwachstum von Gruppe-III-Nitriden</i>	198
4.4.2.1 <i>GaN auf GaAs(100)</i>	198
4.4.2.1.1 <i>Experimentelle Durchführung</i>	198
4.4.2.1.2 <i>Ergebnisse des GaN-Wachstums auf GaAs(100)</i>	200
4.4.2.2 <i>GaN auf Si(111)</i>	220
4.4.2.2.1 <i>Experimentelle Durchführung</i>	220
4.4.2.2.2 <i>Ergebnisse des GaN-Wachstums auf Si(111)</i>	221
5 <b>Zusammenfassung</b>	229
6 <b>Anhang</b>	234
<i>Literaturverzeichnis</i>	237
<i>Erklärung</i>	243
<i>Thesen</i>	244
<i>Lebenslauf</i>	246
<i>Danksagung</i>	247

# 1 Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden wissenschaftliche Untersuchungen an II-VI-Materialen und Gruppe-III-Nitriden erheblich intensiviert. Die meisten dieser Materialien zählen zu den breitbandigen Halbleiterkristallen, d.h. ihre elektronischen Übergänge emittieren im blauen und ultravioletten Spektralbereich und ihre Bandlücken liegen auch bei Raumtemperatur noch zwischen 2.7 eV (ZnSe) und 6.2 eV (Zinkblende-AlN) [nak00]. Schon heute werden diese Materialien zur Herstellung von Leuchtdioden (LED) und Laserdioden (LD) für diesen Spektralbereich verwendet [wal93,mor94,lan95, nak96a,nak96b,nak00]. Erste Erfolge in der Herstellung von LDs wurden von Nakamura *et al.* mittels InGaN-Multi-Quantentrögen (MQW) erzielt. Zuvor hatte die gleiche Arbeitsgruppe erfolgreich LEDs aus InGaN-Einzelquantentrögen hergestellt [nak95]. Aufgrund ihrer großen Lichtintensität können LEDs aus Gruppe-III-Nitride sogar zu Beleuchtungszwecken und für Weißlichtquellen eingesetzt werden. Die Qualität von lichtemittierenden Anzeigetafeln und großflächigen Bildschirmen erfährt derzeit durch ihre Anwendung eine erhebliche Verbesserung. Ebenso kann in näherer Zukunft unter Verwendung von LDs mit blauem Laserlicht eine höhere Speicherkapazität von Compact Discs (CD) und Digital Versatile Discs (DVD) aufgrund der größeren optischen Auflösung erwartet werden.

Um die Qualität dieser Halbleiterbauelemente zu verbessern, sind Untersuchungen ihrer Kristall- und Grenzflächeneigenschaften weiterhin von Interesse, da sie einen wesentlichen Einfluß auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der entsprechenden Halbleiterbauelemente haben.

Zur industriellen Herstellung der genannten Bauelemente wird hauptsächlich eine chemische Gasphasen Deposition (CVD) – oder auch manchmal metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) genannt – verwendet. Diese Prozesse finden unter Verwendung organischer Gase mit Metall- oder Halbleiterkomplexen normalerweise bei Atmosphärendruck in speziell gefertigten Reaktionskammern statt. Zur Oberflächenanalyse ist jedoch die Molekularstrahlepitaxie (MBE) besser geeignet. Sie findet in einem Ultrahochvakuum (UHV) statt (ca.  $10^{-10}$  mbar), um Verunreinigungen und Oberflächenkontamination der Proben zu vermeiden. Die Komponenten der abzuschcheidenden Halbleiter werden gewöhnlich aus thermischen Verdampfungszellen (Knudsen-Zellen) evaporiert. Für inerte Stoffe wie Stickstoff müssen deren Bindungen z.B. durch Einkoppelung von Hochfrequenzfeldern dissoziiert werden. So wurde hier in der vorliegenden Arbeit eine Hochfrequenz(rf)-Plasmaquelle für diese Zwecke verwendet.

Bei den hier untersuchten II-VI-Materialien handelt es sich um Schichten aus  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und stickstoffdotierten  $\text{ZnSe:N}$ . Durch die Wahl des Schwefelgehaltes  $x$  des ternären Verbindungshalbleiters  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  hat man nicht nur die Möglichkeit, die Größe der Bandlücke zu variieren, sondern es kann damit gleichzeitig die Gitterkonstante des Materials verändert werden. Das hat z.B. den Vorteil, daß durch einen 6%-Zusatz von Schwefel eine Gitteranpassung an GaAs erreicht werden kann. Die Stickstoffdotierung von ZnSe führt prinzipiell zu p-leitenden Schichten, aber häufig wird dies von einer starken Kompensation der freien Ladungsträger begleitet [pri97].

Als ein Vertreter der Gruppe-III-Nitride wurde hier GaN auf GaAs(100)- und Si(111)-Substraten untersucht. GaN kann in zwei Kristallmodifikationen auftreten, in kubischer Form ( $\beta$ -GaN) oder als hexagonaler Kristall ( $\alpha$ -GaN). Die hexagonale Phase des GaN ist die thermodynamisch stabilere Phase, die Herstellung von  $\beta$ -GaN ist daher schwieriger. Die Verwendung eines kubischen Kristalls als Substrat sollte für das Wachstum von GaN in Zinkblende-Struktur bevorzugt werden. Das GaN-Wachstum auf kubischen Substraten wie GaAs und Si ist trotz der großen Gitterfehlانpassung zum GaN wünschenswert, da dann Bauelemente der Gruppe-III-Nitride in die bekannte Si- und GaAs-Technologie integriert werden können. Dies würde einige Vorteile bezüglich der einfacheren Fertigung und Handhabung dieser Bauelemente haben (z.B. die Möglichkeit der rückseitigen Kontaktierung leitfähiger GaAs- und Si-Substrate, was bei den derzeit für Bauelemente verwendeten Saphir-Substraten nicht möglich ist). Zudem wird erwartet, daß das kubische GaN bessere elektrische Eigenschaften aufweisen soll [str92; Kap.VII].

Die hier vorliegende Arbeit ist in drei größere Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt (Kap. 2) führt in die Grundlagen der Raman-Spektroskopie ein. Der zweite Abschnitt (Kap. 3) beschreibt die verwendete experimentelle Versuchsanordnung und der letzte Abschnitt (Kap. 4) geht auf die Ergebnisse der Untersuchungen ein.

Bei den Grundlagen der Raman-Streuung wird zunächst auf das Prinzip des Streumechanismus eingegangen. Unter anderem werden dabei die Auswahlregeln für hexagonale und kubische Kristalle erläutert. Aus ihnen kann abgelesen werden, ob Phononmoden in ausgewählten Streu- und Polarisationskonfigurationen prinzipiell beobachtet werden können. Die Linienform der Phononmoden (Modenfrequenz und Halbwertsbreite) wird durch die unterschiedlichsten Proben- und Versuchsbedingungen bestimmt. So wird diese Linienform im wesentlichen durch die Probentemperatur, die Verspannungen im Halbleiter, die Dotierung, die chemische Zusammensetzung und der strukturellen Ordnung des Kristalls festgelegt. In Kap. 2 wird auf die wesentlichen theoretischen Beschreibungen eingegangen. Hervorzuheben sind dabei das *Spatial Correlation*-Modell (SCM) [cam86,ric81] und das *Modified Random-Element-Isodisplacement* (MREI)-Modell [cha68].

Das erst genannte Modell beschreibt die asymmetrische Verbreiterung von Phononmoden, was durch ein Confinement der Phononen in Mikrokristalliten hervorgerufen wird. Diese Mikrokristallite sind eine Folge von Defektbildungen (wie Versetzungen und Fehlstellen) in

einem Halbleiter. Daher kann mit dem SCM die strukturelle Ordnung eines Kristalls recht gut bestimmt werden.

Das MREI-Modell geht von einem vergleichbaren Ansatz aus und beschreibt die Frequenz und Linienbreite der Raman-Moden von ternären Halbleitern wie  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung  $x$ . Dabei wird in diesem Modell hypothetisch davon ausgegangen, daß ternäre Halbleiter aus Mikrokristalliten ihrer binären Komponenten zusammengesetzt sind und das Confinement der Phononen auch hier wieder in Betracht gezogen werden muß.

Die resonante Raman-Streuung ist ebenfalls ein zentraler Punkt dieser Arbeit, und in Kap. 2.1.4 werden daher auch die verschiedenen Resonanzmechanismen der Raman-Streuung erörtert. In dieser Arbeit wird auch genutzt, daß durch Erhöhen der Proben temperatur die Bandlücke  $E_0$  des Halbleiters reduziert wird, und damit die Möglichkeit besteht, bei konstanter Energie des einfallenden Laserlichts nur durch Variation der Temperatur, Resonanzbedingungen einzustellen (temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung).

Weiter sind in Kap. 2.2 alle die in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme aufgeführt und ihre wichtigsten physikalischen Parameter werden hier wiedergegeben. Darunter ist auch die Präparation der a-As/GaAs(100)- und der Si(111)-Substrate beschrieben, die bei den späteren Epitaxieexperimenten verwendet wurden.

Der nächste Abschnitt (Kap. 3) ist eine Beschreibung der Versuchsanordnung. Dabei wird im wesentlichen auf das Raman-Spektrometer (Trippel-Monochromator) und die MBE-Kammer eingegangen. Die MBE-Kammer wurde derart konzipiert, daß die Möglichkeit besteht, Raman-Spektren von einer Probe direkt während der Epitaxie aufzeichnen zu können, ohne den Wachstumsprozeß unterbrechen zu müssen. Das bedeutet auch, daß während des gesamten Wachstumsprozeß eine Probe ständig mit Laserlicht angeregt wird. Im weiteren wird in diesem Abschnitt auch die rf-Plasmaquelle charakterisiert, die zur Stickstoffdotierung von ZnSe und zur GaN-Herstellung verwendet wurde.

Der letzte Abschnitt (Kap. 4), der auf die Untersuchungsergebnisse eingeht, ist in weitere Unterabschnitte gegliedert. In Kap. 4.1 wird auf die temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung an den mittels MOVPE hergestellten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ /GaAs(100)-Heterostrukturen eingegangen. Bei dieser Art der Resonanzmessung wird die Wellenlänge (bzw. Energie) des einfallenden Laserlichtes während eines Experiments nicht geändert. Hingegen wird die Probe unter UHV-Bedingungen aufgeheizt ( $20^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ ). In diesem Temperaturbereich wird resonante Raman-Streuung, wie unter Kap. 2.1.4 beschrieben, beobachtet. Die Ergebnisse werden dazu genutzt, Aussagen über  $E_0(T)$  für hohe Temperaturen, über die beteiligten Streumechanismen und über die Verspannung der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten zu machen. Zudem geben sie einen wichtigen Hinweis darüber, bei welcher Temperatur mit welcher Anregungsenergie und mit welchem Schwefelgehalt eine resonante Raman-Streuung stattfindet, was später beim Raman-Monitoring von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  (Kap. 4.3.1) gut genutzt werden konnte.

Die folgenden Kap. 4.2-4 beschäftigen sich mit den Ergebnissen des Raman-Monitorings. Hierunter sind Untersuchungen von Desorptions- und Adsorptionsprozessen sowie Phasenübergängen und dem epitaktischen Wachstum von Halbleiterschichten gemacht worden. Mittels des Raman-Monitorings können dabei *online* und *in situ* die Desorptions-, Kristallisationstemperatur sowie kritische Schichtdicken für Phasenübergänge als auch die Wachstumsraten bestimmt werden. Insbesondere beim epitaktischen Wachstum lassen sich anhand von Fabry-Perot-Interferenzen, die in den meisten dieser Fälle beobachtet werden konnten, detaillierte Aussagen über die optische Absorption und den komplexen Brechungsindex der Halbleiter machen. Zudem können einige der ermittelten Größen der epitaktischen Schichten in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke angegeben werden [dre94,dre97]. Darunter fallen die Wachstumsrate, die strukturelle Ordnung und Phase einer Schicht sowie deren Verspannung. Insbesondere die Verspannungen einer Schicht sind von besonderem Interesse. An einigen der pseudomorph gewachsenen Schichten konnte eine Relaxation festgestellt und die kritische Schichtdicke der Verspannung ermittelt werden. Ein Vorteil der Raman-Spektroskopie ist, daß – solange die Schicht noch transparent für das einfallende Licht ist – aus den gewonnenen Ergebnissen auch eine Aussage über Verspannung und strukturelle Ordnung des Substrats gemacht werden kann. Der direkte Einfluß des einfallenden Laserstrahls während des gesamten MBE-Wachstums wird unter dem Gesichtspunkt der photoinduzierten Desorption diskutiert.

Im einzelnen findet man in Kap. 4.2 Untersuchungen an a-Se/ZnSe/GaAs(100)-Heterostrukturen, deren amorphe Se-Schicht thermisch desorbiert wurde. Sb wurde danach auf diese ZnSe/GaAs-Heterostruktur adsorbiert und anschließend wieder desorbiert. Im letzten Schritt wurde eine Si-Clusterbildung an der Grenzfläche des ZnSe/GaAs beobachtet.

Kap. 4.3 betrachtet die epitaktische Abscheidung von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  auf GaAs(100) sowie die Herstellung von ZnSe:N-Schichten. Eine Versuchsreihe beschäftigt sich damit, inwieweit die Struktur der ZnSe:N-Schicht durch geladene und ungeladene Stickstoffradikale aus der rf-Plasmaquelle verändert wird.

In Kap. 4.4 wird die Nitridierung von GaAs(100) und das GaN-Wachstum auf GaAs(100)- und Si(111)-Oberflächen vorgestellt. Es wird für die Nitridierung gezeigt, daß unter Verwendung der rf-Plasmaquelle GaN an der GaAs-Oberfläche erzeugt wird, das zu einer erheblichen Zerstörung der GaAs-Morphologie führt. Bei der Abscheidung von GaN wurden sowohl die Eigenschaften der Schicht als auch der Substrate untersucht. Das Raman-Monitoring gibt dabei einen Aufschluß über die strukturellen Eigenschaften und die kristalline Phase der GaN-Schichten am Interface [zah97].

Zusätzlich befindet sich am Ende ein Anhang, in dem der Zusammenhang zwischen Wachstumsparametern (z.B. Temperatur der Knudsen-Zellen) und -raten hergestellt wird. Die dort angegebenen Daten sind wichtig für den Vergleich der Proben in Kap. 4.3.2.

## 2 Einführung in die Grundlagen

An den Anfang wird eine Einführung in einige wesentliche Grundlagen zu dieser Arbeit gestellt. Dieses Kapitel wird hierbei in zwei Teile gegliedert. Der eine Teil diskutiert die relevanten Grundlagen der Raman-Spektroskopie und der zweite Teil geht auf verschiedene relevante Materialsysteme ein.

Zunächst wird im ersten Teil das grundlegende Prinzip der Raman-Streuung erklärt. Als wichtiger Aspekt werden hier auch die Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle aufgeführt, da sie ein wichtiger Bestandteil für das Verständnis der Raman-Streuung sind und in der Praxis dafür verwendet werden, um Aussagen über die Struktur und Qualität von Kristallen zu machen. Da in dieser Arbeit im wesentlichen nur II-VI-Halbleiter und Gruppe-III-Nitride behandelt werden, deren Kristallstruktur nur in kubischen oder hexagonalen Phasen auftreten, beschränkt sich der theoretische Teil der Arbeit auf diese Kristallmodifikationen. Weiterhin wird dann der Einfluß von Temperatur, Verspannung, kristalliner Ordnung und Dotierung der Kristalle auf die Raman-Spektren beschrieben. Der Raman-Streuung an Halbleiterlegierungen und der resonanten Raman-Streuung wird jeweils ein Kapitel im ersten Teil gewidmet.

Die resonante Raman-Streuung (RRS) hat ebenfalls eine zentrale Bedeutung, da sie einerseits während der Wachstumsexperimente zum Erreichen intensiver Raman-Streuung von dünnsten Schichten ausgenutzt wird. Andererseits werden hier erstmalig Ergebnisse resonanter Streuung an II-VI-Heterostrukturen bei hohen Temperaturen (im Bereich typischer Wachstumstemperaturen von Halbleitern) präsentiert. Der Zusammenhang zwischen Bandlücke und Legierungszusammensetzung sowie die entsprechende Temperaturabhängigkeit ist hier ebenfalls von Bedeutung. Abschließend werden in dem ersten Teil die Besonderheiten des Raman-Monitoring dargestellt.

Im zweiten Teil wird auf einige für die Arbeit relevanten Materialsysteme (GaAs- und Si-Substrate,  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ - und GaN-Schichten) eingegangen. Die wesentlichen Materialeigenschaften werden dort vorgestellt.

### 2.1 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine nahezu zerstörungsfreie optische Spektroskopiemethode, die neben Anwendungen in der Chemie, z.B. zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Gasen und Flüssigkeiten, gerade in der Festkörperphysik zur Analyse von Kristallen, epitaktischen Schichten u.a. eine sehr verbreitete Methode darstellt. Hierbei

wird die Wechselwirkung des eingestrahnten Lichtes mit den charakteristischen Gitterschwingungen der zu untersuchenden Materialien ausgenutzt. Aus dem inelastisch gestreuten Licht können Informationen über diese Schwingungen (Phononen) gewonnen werden. So lassen sich anhand materialcharakteristischer Phononmoden aus den Raman-Spektren die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben bestimmen. Symmetrieeigenschaften des Kristalls spielen dabei auch eine wichtige Rolle, aus denen bestimmte Auswahlregeln hervorgehen, die z.B. zur Bestimmung der kristallinen Phase herangezogen werden können. Darüber hinaus haben aber auch Temperatur, kristalline Qualität, Ladungsträgerkonzentration und Verspannungen im Material einen Einfluß auf die Phononen. Dies wirkt sich auf Linienform und Frequenz der Phononmoden in den Raman-Spektren aus. Die folgenden Erläuterungen beschränken sich auf Effekte in Halbleitern.

Der Raman-Effekt ist ein indirekter Prozeß. Durch das eingestrahlte monochromatische Licht werden Elektron-Loch-Paare gebildet, die wiederum mit den Phononen des Materials wechselwirken. Dabei kann Energie an das Material durch Erzeugung von Phononen abgegeben (Stokes-Prozeß) oder Energie aus dem Material durch Vernichtung von Phononen aufgenommen (Anti-Stokes-Prozeß) werden. Es gilt somit für das gestreute Licht  $\hbar\omega_s$  aufgrund der Energieerhaltung vor und nach der Wechselwirkung:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_{\text{phonon}} . \quad (1)$$

In der Energiebilanz des Streuprozesses ist die Energie des gestreuten Lichtes  $\hbar\omega_s$  gleich der Energie des eingestrahnten Licht  $\hbar\omega_i$  und der Phononen  $\hbar\Omega_{\text{phonon}}$ , wobei das „ $\pm$ “ die Erzeugung bzw. die Vernichtung eines Phonons beschreibt. Das Streulicht  $\hbar\omega_s$  wird über einen Monochromator mit nachgeschaltetem Detektor (CCD-Kamera) analysiert.

Da die Raman-Streuung ein sehr schnell ablaufender instantaner Prozeß ist ( $\tau \approx 0.1$  ps), können Teilprozesse der Wechselwirkung aufgrund der Energie/Zeit-Unschärferelation während der Streuung gegen diesen Erhaltungssatz verstoßen. Zur Erzeugung der Elektron-Loch-Paare müssen keine realen, sondern es können auch virtuelle Zustände in der Bandlücke der Bandstruktur des Halbleiters angenommen werden. Hierauf wird noch weiter unten bei der resonanten Raman-Streuung (RRS) eingegangen.

Für das Gesamtsystem gilt daneben noch die Impulserhaltung:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} . \quad (2)$$

Hierbei sind  $\vec{k}_{i,s}$  die Wellenvektoren des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes und  $\vec{q}$  beschreibt den Phononwellenvektor. Zur Untersuchung von opaken Kristallen und Heterostrukturen wird in der Halbleiterphysik standardgemäß, wie auch in dieser Arbeit, die Rückstreuengeometrie für die Raman-Experimente gewählt. Rückstreuengeometrie bedeutet, daß



antiparallel zum einfallenden Licht laufendes Streulicht analysiert wird<sup>1</sup>. So können auch nicht transparente Materialien wie GaAs und Si untersucht werden. In dieser Geometrie findet der maximale Impulsübertrag auf die Probe (sprich auf das Phonon) statt  $|\vec{q}| \approx 2|\vec{k}_i|$ , da im wesentlichen nur die Richtung des Impulses umgekehrt wird. Der Impuls des Lichtes hängt hier über  $k_{i,s} = (1/c_0)n(\omega_{i,s})\omega_{i,s}$  mit der Frequenz des Lichtes  $\omega_{i,s}$ , der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$  und dem Brechungsindex  $n(\omega_{i,s})$  des Materials zusammen. Eine einfache Abschätzung von einem Streuprozess mit einem einzelnen Phonon (Ein-Phonon-Prozess) zeigt, daß für Halbleiter der Impulsübertrag  $\vec{q}$  in einem Bereich von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  liegt, so daß nur 1% der Brillouin Zone (BZ) der optischen Phononen abgedeckt wird [geu93;Kap. 3.1]. Daher kann man davon ausgehen, daß bei ungestörten Kristallen und Ein-Phonon-Prozessen der Raman-Streuprozess am Zentrum der BZ (im weiteren  $\Gamma$ -Punkt genannt) gemessen wird. Akustische Phononen vom Zentrum der BZ können wegen ihrer kleinen Energie im Raman-Spektrum nicht aufgelöst werden. Im allgemeinen kann man daher nur optische Phononen mit  $\vec{q} \approx 0$  im Spektrum beobachten. Wegen der relativ flachen Dispersion der optischen Phononen nahe des  $\Gamma$ -Punktes ist deren energetische Lage nahezu von der Wellenlänge des anregenden Lichtes unabhängig.

Die Beschränkung auf die Streuung am  $\Gamma$ -Punkt ist nicht mehr möglich im Fall der Mehr-Phononen-Prozesse oder bei gestörten Kristallen. Sind mehrere Phononen am Raman-Streuprozess beteiligt (Raman-Streuung 2. oder höherer Ordnung) oder ein Phonon wird auf einen kleinen räumlichen Bereich von einigen Ångström eingeschränkt (zusätzliche Streuungen an Begrenzungen z.B. Korngrenzen), dann verteilt sich der Impuls auf alle involvierten Wechselwirkungspartner. Ein beteiligtes Phonon kann in alle erlaubten Zustände der BZ gestreut werden ( $\vec{q} > 0$ ). Auf die räumliche Einschränkung der freien Propagation von Phononen wird näher in Kap. 2.1.2 eingegangen.

Der Raman-Streuprozess an sich kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch beschrieben werden. In der klassischen Betrachtungsweise ist die Polarisation  $P_s(\omega_s)$  des gestreuten Lichtes der Probe mit dem elektrischen Feld  $E_i(\omega_i)$  des einfallenden Lichtes über den Suszeptibilitätstensor  $\tilde{\chi}(\omega_i, \omega_s)$  verknüpft

$$\vec{P}_s(\omega_s) = \tilde{\chi}(\omega_i, \omega_s) \vec{E}(\omega_i). \quad (3)$$

In klassischer Näherung wird die Streustrahlung über einen oszillierenden Dipol beschrieben, dessen abgestrahlte Energiestromdichte im Abstand  $r$  in Richtung  $\vec{e}$  (Einheitsvektor) durch den Poynting-Vektor

$$\vec{S}(t) \propto \frac{\omega_s^4 P_s^2}{r^2} \vec{e} \quad (4)$$

<sup>1</sup> Der hohe Brechungsindex von Halbleitern hat den Vorteil, daß bei einer Abweichung von der normalen Inzidenz des einfallenden Laserstrahls, der Strahl so stark zum Lot gebrochen wird, daß man weitestgehend von einer Rückstreuengeometrie ausgehen kann (siehe auch Kap. 3).

angegeben wird.

Daher bestimmt die Polarisation bzw. der Suszeptibilitätstensor die Abstrahlcharakteristik. Der Suszeptibilitätstensor gibt die Symmetrieeigenschaften des Kristalls und der Phononen wieder und bestimmt die Richtungsabhängigkeit der Abstrahlcharakteristik über den Poynting-Vektor. Die periodische Veränderung des Kristalls bedingt durch die Gitterschwingungen der Amplitude  $Q_j$  erzeugen so einen zeitlich modulierten Tensor  $\tilde{\chi}(\omega_i, \omega_s)$  und resultierend eine modulierte Polarisation  $\vec{P}_s$ . Die Abstrahlcharakteristik  $\vec{S}(t)$  ist hierdurch ebenso von der Schwingungsfrequenz  $\Omega_j$  der Phononen des Kristalls abhängig. Eine Entwicklung der Suszeptibilität  $\tilde{\chi}(\omega_i, \omega_s)$  in eine Taylor-Reihe nach den Amplituden  $Q_j(\Omega_j)$  [geu93] unterteilt diese sodann in die einzelnen Beiträge des Streuprozesses:

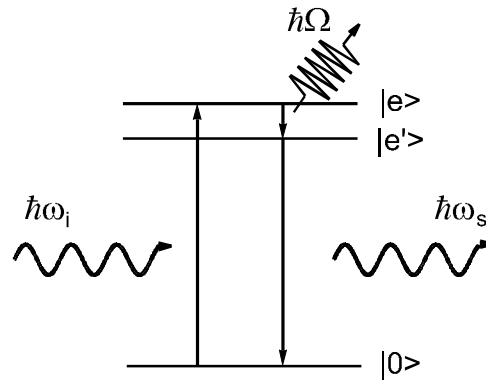
$$\begin{aligned} \chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s) = & \chi_{\alpha,\beta}^0(\omega_i, \omega_s) + \sum_j Q_j \left( \frac{\partial \chi_{\alpha,\beta}}{\partial Q_j} \right) (\omega_i, \omega_s) + \sum_j i Q_j q_j \left( \frac{\partial^2 \chi_{\alpha,\beta}}{\partial Q_j \partial q_j} \right) (\omega_i, \omega_s) \\ & + \sum_{j,\gamma} Q_j E_\gamma \left( \frac{\partial^2 \chi_{\alpha,\beta}}{\partial Q_j \partial E_\gamma} \right) (\omega_i, \omega_s) + \dots + \sum_{j,j'} Q_j Q_{j'} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \chi_{\alpha,\beta}}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} \right) (\omega_i, \omega_s) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

( $q_j$ : Wellenvektor des  $j$ -ten Phonons mit der Schwingungsfrequenz  $\Omega_j$ ,  $E_\gamma$ : Komponenten eines zusätzlichen elektrischen Feldes). Der erste Term (0-te Ordnung der Taylor-Reihe)  $\chi_{\alpha,\beta}^0(\omega_i, \omega_s)$  spiegelt den  $Q_j$ -unabhängigen nicht modulierten Anteil der Suszeptibilität des Kristalls wider. Er erzeugt den gesamten elastischen Streuanteil ( $\omega_i = \omega_s$ ), auch Rayleigh-Streuung genannt. Die Terme höherer Ordnung sind  $Q_j$ -abhängig und modulieren die Suszeptibilität  $\chi$ . Aus Gleichung (3) ist ersichtlich, daß die Polarisation nicht mehr alleine mit der Frequenz des  $E$ -Feldes des eingestrahlten Lichtes schwingt, sondern von der Phononfrequenz überlagert wird. Dies ist im klassischen Sinne eine Schwebung, die in erster Ordnung (Terme 2 bis 4 in 5) zu Seitenbanden (Raman-Moden)  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j$  führt. Term 5 in (5) erzeugt eine Seitenbande mit  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar(\Omega_j \pm \Omega_{j'})$ , also einen Streuprozess 2. Ordnung unter Beteiligung von zwei Phononen. Hierbei spielt nicht nur die Gitterdeformation bedingt durch die Propagation des Phonons eine Rolle (Terme 2 und 5 in 5), sondern auch Deformationsgradienten im Kristall (Term 3) und zusätzliche  $E$ -Felder (Term 4). Bei einem Deformationsgradienten muß die dadurch bedingte Veränderung der Suszeptibilität des Kristalls in Ausbreitungsrichtung des Phonons berücksichtigt werden. Hierdurch ergibt sich eine zusätzliche Abhängigkeit vom Wellenvektor  $q_j$ . Term 4 ist aufgrund des Auftretens eines zusätzlichen  $E$ -Felds z.B. für die Fröhlich-Streuung relevant (siehe unten). Elektrische Felder oder Deformationsgradienten wie in den Termen 3 und 4 sind symmetriereduzierende Elemente und führen daher zur teilweisen Aufhebung von Entartungen z.B. zwischen longitudinal optischen (LO) und transversal optischen (TO) Phononen. Weiter unten wird dies

anhand der Fröhlich-Wechselwirkung erläutert. In älteren Veröffentlichungen wird hier auch häufig von „symmetrieverbotener“ Raman-Streuung gesprochen.

Die quantenmechanische Beschreibung der Raman-Streuung führt zu dem gleichen Ergebnis wie die klassischen Rechnungen, hingegen ist hier aber die Erzeugung und Vernichtung von Phononen besser verständlich. In der quantenmechanischen Beschreibung geht man von drei Teilschritten des Streuprozesses aus (siehe Abb. 2.1.1):

- (a) der elektronische Übergang vom Grundzustand  $|0\rangle$  zu einem angeregten Zustand  $|e\rangle$  (die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch die Absorption eines Photons mit der Energie  $\hbar\omega_i$ );
- (b) der Übergang von dem angeregten Zustand  $|e\rangle$  zu einem anderen Zustand  $|e'\rangle$  durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons  $\hbar\Omega$ ;
- (c) der elektronische Übergang von Zustand  $|e'\rangle$  zurück in den Grundzustand  $|0\rangle$  unter Emission eines Photons  $\hbar\omega_s$ .



**Abb. 2.1.1:** Quantenmechanische Beschreibung der Raman-Streuung. Siehe hierzu Text.

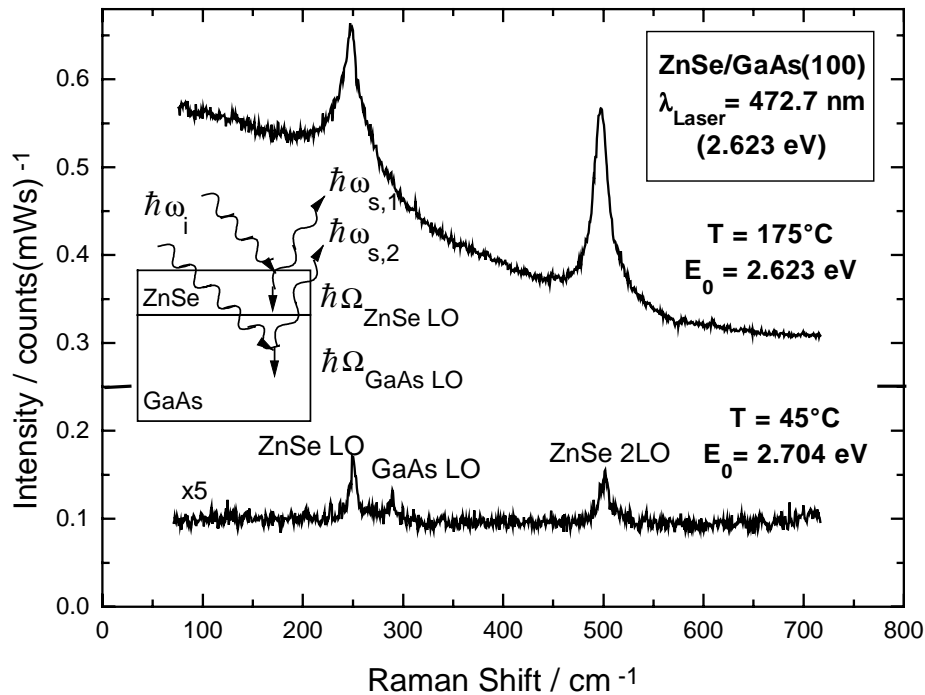
Diese drei Übergänge können aufgrund der Energie/Zeit-Unschärfe in jeglicher zeitlichen Reihenfolge auftreten. Durch die Permutationen aller beteiligten Operatoren der optischen und elektronischen Übergänge resultieren daraus sechs typische Prozesse. Betrachtet man in der quantenmechanischen Beschreibung wieder die dielektrische Suszeptibilität und zwar in Störungsrechnung dritter Ordnung, führt dies zu folgendem wesentlichen Term [ric76]:

$$\chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s) \propto \sum_{e,e'} \frac{\langle 0 | p_\alpha | e' \rangle \langle e' | H_{E-L} | e \rangle \langle e | p_\beta | 0 \rangle}{(E_{e'} - \hbar\omega_s)(E_e - \hbar\omega_i)}. \quad (6)$$

Hierbei sind  $p_{\alpha,\beta}$  die Dipoloperatoren, die die optischen Übergänge beschreiben, und  $H_{E-L}$  der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung der Phononen mit dem Elektron-Loch-Paar charakterisiert.  $H_{E-L}$  kann auch durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Phononen ausgedrückt werden. Aufgrund der nicht festgelegten Kausalität quantenmechanischer Prozesse werden 5 weitere Anteile in (6), die aus der Permutation von  $p_\alpha$ ,  $p_\beta$  und  $H_{E-L}$  hervorgerufen werden, vernachlässigt, da sie weitestgehend nicht zur Resonanz beitragen. Am Nenner in Gleichung (6) ist zu erkennen, daß  $\chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s)$  eine Singularität besitzt, wenn die

Energie des eingestrahnten bzw. des gestreuten Lichtes den elektronischen Übergängen  $E_{e,e'}$  des Halbleiters entspricht. Dies geschieht an den kritischen Punkte der elektronischen Bandstruktur (z.B. die  $E_0$  oder die  $E_1$  Bandlücke). Abhängig von den Übergangsmatrixelementen (Zähler in 6) kann hierdurch  $\chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s)$  maximal werden. Diese sogenannte resonante Raman-Streuung (RRS) kann dazu ausgenutzt werden, auch Objekte mit sehr geringen Streuvolumen (z.B. Halbleiterschichten von wenigen nm Dicke) zu untersuchen. Dieses findet gerade bei einem *in situ*- und *online*-Raman-Monitoring zur Untersuchung von Halbleiterschichten beim Wachstumsstart Verwendung. D.h. hierbei muß die Frequenz des anregenden Laserlichtes auf die Bandstruktur des zu untersuchenden Halbleiters abgestimmt werden. Auf diese Resonanz soll noch speziell in Kap. 2.1.3 und 2.1.4 genauer eingegangen werden.

Für die Raman-Streuung ist es im Allgemeinen aber nicht zwingend notwendig, daß die o.g. Resonanzbedingung erfüllt sein muß. Der Raman-Prozeß findet auch statt, wenn  $E_{e,e'} \neq \hbar\omega_{i,s}$ . Aufgrund der schon oben erwähnten Energie/Zeit-Unschärfe können für  $|e\rangle$  und  $|e'\rangle$  auch virtuelle Zustände in der Bandlücke angenommen werden. Das Raman-Signal ist dabei meistens mehrere Größenordnungen kleiner als im resonanten Fall (vgl. Abb. 2.1.2 sowie [ric76] und Referenzen hierin). Das obere Spektrum in Abb. 2.1.2 zeigt ZnSe-LO-Moden, die resonant verstärkt werden, da die Energie des Laserlichts (2.623 eV) mit der Bandlücke des ZnSe übereinstimmt. Im unteren Spektrum findet keine Resonanzverstärkung statt. Dies wird noch ausführlich in Kap. 4.1 (temperaturinduzierte RRS) beschrieben.



**Abb. 2.1.2:** Beispiel einer Resonanzverstärkung an Spektren von einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur. Durch die unterschiedlichen Meßtemperaturen kann die Bandlücke  $E_0$  des ZnSe variiert werden. Die ZnSe-LO- und 2LO-Moden im oberen Spektrum werden resonant verstärkt; hingegen sind sie im unteren Spektrum noch sichtbar, aber nicht mehr resonant. Die GaAs-LO-Mode wird in keinem der beiden Fälle resonant verstärkt.

Neben der Frequenz und der Intensität einer Raman-Mode gibt es noch eine weitere Größe, aus der physikalisch relevante Daten abgeleitet werden können – hierbei handelt es sich um die Halbwertsbreite (HWB) der Mode (im Englischen üblicherweise *FWHM* abgekürzt). Die HWB ist im wesentlichen reziprok zur Lebensdauer des Raman-Prozesses. Im Verlauf dieser Arbeit wird die Wichtigkeit dieser Größe noch deutlich, da auch andere Faktoren wie die Art und Qualität der Kristallinität (siehe Kap. 2.1.2(iii)) darin eingehen. Zur exakten Bestimmung der HWB aus gemessenen Spektren muß berücksichtigt werden, daß die HWB einer Mode durch die apparative Auflösung des Monochromators und dessen endliche Eintrittsspaltbreite verbreitert wird. Um Proben sinnvoll vergleichen bzw. um die Ergebnisse mit Literaturdaten in Relation setzen zu können, muß die geräteabhängige Verbreiterung der Raman-Spektren eliminiert werden. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist mit einem sehr hohen numerischen Aufwand verbunden, da es sich bei den gemessenen Raman-Spektren um eine Faltung  $(f * g)(x)$  des “wahren” Raman-Signals  $f(x)$  der Probe mit einer gaußförmigen Apparatefunktion  $g(x)$  handelt, die durch die Auflösung des Monochromators bestimmt ist. Nach dem mathematischen Faltungssatz [bro85] kann die Fourier-Transformierte der Faltung

durch das Produkt der Fourier-transformierten Einzelfunktionen  $F(y), G(y)$  ausgedrückt werden.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (f * g)(x) e^{ixy} dx = \sqrt{2\pi} F(y) \cdot G(y) \quad (7)$$

$$\text{mit} \quad (f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x - y) dy$$

Ist die Transformierte  $F(y)$  eines “wahren” Spektrums z.B. die lorentzförmige Kurve des elastisch gestreuten Lichtes eines Lasers (Rayleigh-Streuung) bekannt, kann hiermit die Fourier-transformierte Apparatefunktion  $G(y)$  aus dem gemessenen Spektrum  $(f * g)$  durch Gleichung (7) bestimmt werden. Ist die Apparatefunktion einmal bekannt, kann hieraus leicht die Fourier-Transformierte  $F(y)$  beliebiger Raman-Spektren ermittelt werden. Die Rücktransformation von  $F(y)$  ergibt dann das “wahre” Raman-Spektrum, aus dem man die korrigierte HWB ablesen kann. Da üblicherweise Raman-Moden mit Lorentz- oder Voigt-Profilen berechnet werden und hierfür keine geschlossene analytische Fourier-Transformation existiert, ist dieser Weg sehr aufwendig. Es ist schon vielfach versucht worden, durch eine entsprechende Entfaltung direkt eine Beziehung zwischen der gemessenen HWB  $\delta_a$  eines Raman-Spektrum und der “wahren” HWB  $\delta_t$  herzustellen. Tanabe und Hiraishi haben hierfür eine Beschreibung gefunden, die sehr gut das Verhältnis zwischen  $\delta_t$  und  $\delta_a$  für die Faltung einer Lorentz-Funktion mit einer rechteckigen oder gaußförmigen apparativen Spaltfunktion wiedergibt [tan80]

$$\delta_t = \delta_a \left[ 1 - \left( \frac{S}{\delta_a} \right)^2 \right], \quad (8)$$

hierbei gibt  $S$  die spektrale Breite des Monochromators an und ist im wesentlichen von der Größe des Eintrittsspalt abhängig. Zur vereinfachten Abschätzung von  $S$  kann hier auch die gemessene Linienbreite des elastisch gestreuten Laserstrahls genutzt werden, da die natürliche Linienbreite eines Laser fast deltaförmig ist und die gemessene Verbreiterung nur durch den Monochromator zustande kommt. In den folgenden Ergebnissen der Arbeit sind die HWB nach Formel (8) korrigiert worden.

### 2.1.1 Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle

In dieser Arbeit werden im wesentlichen die Materialgruppen  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und GaN untersucht. Diese treten sowohl in der kubischen wie in der hexagonalen Phase auf. Wie im vorangegangenen Kapitel schon angerissen wurde, trägt der Suszeptibilitätstensor  $\tilde{\chi}_{\alpha,\beta}$  die Information über die Symmetrieeigenschaften des Kristalls und der Phononen und somit auch über die kristalline Phase. Die Stärke der Raman-Spektroskopie ist es, daß bei Verwendung von polarisiertem Licht zur Anregung und bei gleichzeitiger, polarisationsabhängiger Detektion des Streulichtes diese Symmetrieeigenschaften ausgenutzt werden können, um die kristalline Phase eines Halbleiters zu überprüfen. Entsprechend der Streu- und Polarisationskonfiguration existieren sogenannte Auswahlregeln für die Raman-Moden, mit denen vorausgesagt werden kann, ob eine Mode im Raman-Spektrum beobachtet werden kann oder nicht. Jede Kristallphase besitzt spezifische Auswahlregeln. Über Symmetriebetrachtung mittels des mathematischen Apparates der Gruppentheorie kann diese Information für ideale Kristalle gewonnen werden. Hierzu wird der sogenannte Raman-Tensoren  $\tilde{R}(x_i)$  eingeführt, wobei  $x_i$  die Auslenkungsrichtung der phononinduzierten Gitterdeformation angibt, welche meistens einer der Hauptachsen des Kristalls entspricht. Es besteht folgender Zusammenhang zur Suszeptibilität  $\tilde{\chi}_{\alpha,\beta}$  [kuz89;Kap. 10.2.2]

$$R_{\alpha\beta}(x_i) = \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \quad (9)$$

wobei  $\alpha, \beta = 1 \dots 3$  (Raumrichtungen der Polarisation) und  $i = 1 \dots (3N-3)$  (Auslenkungsrichtungen der möglichen optischen Phononmoden) bei  $N$  Atomen in der Elementarzelle sind. Die Intensität des Raman-Signals in Abhängigkeit von der Polarisation  $\alpha, \beta$  des einfallenden und des gestreuten Lichtes läßt sich unter Kenntnis des Raman-Tensors wie folgt bestimmen [kuz89]:

$$I \propto \left| \vec{E}_s^\beta \tilde{R}(x_i) \vec{E}_i^\alpha \right|^2. \quad (10)$$

Die Raman-Tensoren für kubische Materialien der  $T_d$ -Symmetrie sind im Hauptachsensystem des Kristalls ( $x = [100]$ ;  $y = [010]$ ;  $z = [001]$ ) alleine unter Berücksichtigung des Deformationspotential (Term 2 aus 5 und am  $\Gamma$ -Punkt) wie folgt [lou64]:

$$\tilde{R}(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{R}(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{R}(z) = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll die Porto-Notation [dam66] einzuführen, durch die nun im weiteren die Streukonfigurationen der einzelnen Experimente auch angegeben werden. Nach dieser Notation wird die Richtung des einfallenden sowie gestreuten Lichtes durch die

entsprechenden Wellenvektoren  $\vec{k}_{i,s}$  und die Polarisation des Lichtes durch die Richtung ihrer  $\vec{E}$ -Feldvektoren  $\vec{e}_i, \vec{e}_s$  angeben:  $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s)\vec{k}_s$ . Mit dieser Angabe für ein Streuexperiment ist die Wahl des entsprechenden Raman-Tensors direkt ersichtlich und Gleichung (10) kann direkt aufgestellt werden.

Die oben angegebenen Raman-Tensoren sind nur gültig für die Streuung bei  $\vec{q} = 0$  in Verbindung mit dem Deformationspotential. Da für  $\vec{q} = 0$  (lange Wellen) in jeder Elementarzelle (EZ) die Atomauslenkungen gleich sind [iba88], muß alleine die Symmetrie des ungestörten idealen Gitters sowie der Phononen in Betracht gezogen werden. Daher wird dies auch gelegentlich „symmetrieerlaubte“ Raman-Streuung genannt [ric76; Kap.3.3]. Durch die Anwesenheit von weiteren Größen wie eines externen elektrischen Feldes oder eines Deformationsgradienten in Verbindung mit einem endlichen Phononwellenvektor ( $\vec{q} \neq 0$ ) wird die Symmetrie des Systems erniedrigt. Die Auswahlregeln werden dann durch Tensoren 3. oder höheren Rangs ( $\vec{R}_{\vec{q}}(x_i), \vec{R}_{\vec{E}}(x_i)$  sowie  $\vec{R}_{\vec{q},\vec{E}}(x_i)$ ) beschrieben [ric76; Kap.3.3]. Hierdurch ist eine Raman-Streuung auch mit Polarisationskonfigurationen bzw. Auswahlregeln möglich, die unter (11) nicht erlaubt wären. Tensoren dieser Art sind für einige Kristallgruppen in [ric76; Tab. 3.1] aufgelistet.

Diese durch Symmetriereduktion hervorgerufene Streuung ist von besonderem Interesse für polare Kristalle und Halbleiter. Durch die unterschiedlichen effektiven Ladungen ihrer Atome in der EZ wird bei einer Gitterschwingung ein E-Feld erzeugt, das zwar bei transversalen Schwingungen (TO-Phonon) für den gesamten Kristall verschwindet, aber bei LO-Moden gerade zu einem zusätzlichen makroskopischen E-Feld führt [ric76; Kap. 6]. Die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem makroskopischen E-Feld wird als Fröhlich-Wechselwirkung bezeichnet und in diesem Fall wird von Fröhlich-Streuung gesprochen [frö54]. Das makroskopische E-Feld ist längs der longitudinalen Auslenkung gerichtet und fällt mit der Propagationsrichtung des LO-Phonons zusammen. Die entsprechenden Raman-Tensoren 3. Rangs für kubische Symmetrie enthalten nur Diagonalelemente. Demnach kann die Fröhlich-Wechselwirkung bei kubischen Kristallen nur beobachtet werden, wenn einfallendes und gestreutes Licht parallel zu einander polarisiert sind (siehe Tab. 2.1.1).

Solch ein makroskopisches E-Feld wirkt wie eine zusätzliche Rückstellkraft auf das LO-Phonon, die bei transversalen Gitterauslenkungen nicht auftritt [geu93; Kap. 3.2]. Daher wird die Entartung zwischen LO-Mode und der TO-Mode aufgehoben, so daß die beiden Moden bei unterschiedlichen Frequenzen beobachtet werden können. Somit lassen sich z.B. in Zinkblende-Gittern die unterschiedlichen Auswahlregeln für LO- und TO-Moden differenziert betrachten. Im Folgenden werden die resultierenden Auswahlregeln für die Deformationspotential-Streuung (DP) und die Fröhlich-Streuung (F) am  $\Gamma$ -Punkt tabellarisch für kubische



und hexagonale Kristalle aufgelistet (Tab. 2.1.1 und 2.1.2). Weitere Angaben dazu sind für Zinkblende-Kristalle in [geu93; Kap. 3.4] zu finden.

Die erwarteten Schwingungsmoden und Auswahlregeln von Kristallen mit hexagonaler Symmetrie sind unterschiedlich zu denen von kubischen Gittern. Hexagonale Kristalle besitzen 6 Phononmoden in irreduzibler Darstellung ( $2E_2+A_1+E_1+2B_1$ ) [z.B. tab96]. Davon können jedoch nur Phononen mit gerader Parität – sogenannte “Raman-aktive” Moden – in den Raman-Spektren beobachtet werden.

Oberfläche	$\vec{E}_i^\alpha$	$\vec{E}_s^\beta$	TO	LO
100	010	001	—	DP
	010	010	—	F
	001	001	—	F
	011	011	—	DP+F
	011	01 $\bar{1}$	—	—

**Tab. 2.1.1:** Auswahlregeln für kubische Kristalle mit Raman-Streuung von (100)-Oberflächen bei  $E^\alpha$  und  $E^\beta$ , Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichtes. Der Wechselwirkungsmechanismus entspricht der Deformationpotentialstreuung (DP) oder der Fröhlich-Streuung (F) [geu93; Kap. 3.4 Tab. 1].

Dies liegt darin begründet, daß die elektronischen Zustände (Grund- und Anregungszustand bei Lichtabsorption bzw. -emission während des 3stufigen Raman-Prozesses) jeweils über den vektorartigen Dipoloperator des Lichtes miteinander koppeln und daher ungerade Parität besitzen. Somit ist eine Kopplung des elektronischen Systems mit dem Phonon nur mit gerader Parität möglich. Die Raman-aktiven Moden hexagonaler Kristalle sind daher nur die  $A_1$ -, die  $E_1$ - und die zwei  $E_2$ -Moden. Die  $B_1$ -Moden sind optisch inaktiv; hingegen sind die Moden  $A_1$  und  $E_1$  auch infrarotaktiv. In Tabelle 2.1.2 werden die entsprechenden Auswahlregeln vorgestellt. Soweit wie möglich wird hier auch zwischen TO- und LO-Moden unterschieden. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem kubischen System zu erzielen, ist das kartesische Koordinatensystem genutzt worden, wobei die c-Achse des hexagonalen Kristalls (6-zählige Rotationsachse) der Richtung [001] entspricht. Häufig wird diese c-Achse auch in der vierfach-indizierten Schreibweise (Miller-Bravais-Achsen) mit [0001] angegeben. Danach ist die dazu senkrechte [100]-Richtung mit der Flächennormalen  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  identisch (siehe [nye85; App. B]).

Oberfl.	$\vec{E}_i^\alpha$	$\vec{E}_s^\beta$	A <sub>1</sub> (TO)	E <sub>1</sub> (TO)	E <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> (LO)	E <sub>1</sub> (LO)
001	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	—	—	DP	DP+F	—
	110	$\bar{1}10$	—	—	DP	—	—
	100	100	—	—	DP	DP+F	—
	010	100	—	—	DP	—	—
110	001	001	DP	—	—	—	F
	$\bar{1}10$	001	—	DP	—	—	—
	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	DP	—	DP	—	F

**Tab. 2.1.2:** Auswahlregeln für hexagonale Kristalle. Notation wie in Tab. 2.1.1. Hierbei ist die [001]-Richtung identisch mit [0001] (nach [sie95,ric76;Tab. 3.1]).

Nicht in allen Fällen reicht es aus, die kristalline Phase eines Kristalls über die spezifischen Phononfrequenzen zu bestimmen. Häufig sind Phononmoden unterschiedlicher Kristallphasen nur geringfügig unterschiedlich (z.B. A<sub>1</sub>(LO)-Mode des hexagonalen GaN bei 735 cm<sup>-1</sup> und die LO-Mode des kubischen GaN bei 740 cm<sup>-1</sup>). Ist ein Kristall zudem gestört z.B. durch strukturelle Unordnung des Kristalls, Verspannungen oder Ladungsträger (vgl. hierzu nachfolgendes Kapitel), verschieben sich die Phononfrequenzen gegenüber den erwarteten Positionen für ideale, ungestörte Kristalle. Auch Verbreiterungen der Raman-Strukturen bei hohen Temperaturen erschwert die spektrale Auflösung dicht bei einander liegende Raman-Moden. Unter Zuhilfenahme der Auswahlregeln lassen sich die Kristallphasen besonders gut unterscheiden [sie95]. So läßt die Streukonfiguration 001(100,100)00 $\bar{1}$  für eine hexagonale Phase sowohl Deformationspotential- wie Fröhlich-Streuung zu, wobei die gekreuzte Konfiguration 001(010,100)00 $\bar{1}$  zu keinem Signal führt (siehe Tab. 2.1.2). Hingegen kann das LO-Phonon der kubischen Phase in beiden Streusymmetrien beobachtet werden (vgl. Tab. 2.1.1). Unterschiedliche Resonanzbedingungen der RRS beider Kristalltypen aufgrund ihrer unterschiedlichen Bandlücken sind ein weiteres Unterscheidungskriterium.

### ***2.1.2 Einflüsse von Temperatur, Verspannung, Kristallinität und Dotierung***

In dem vorangegangenen Kapitel sind die spezifischen Raman-Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle vorgestellt worden. Hierbei geht man von idealen ungestörten Kristallen aus. Neben den schon aufgezeigten Symmetriebrechungen z.B. durch äußere elektrische Felder oder intrinsische Störungen und Deformationsgradienten, die zu  $\vec{q}$ -abhängiger Raman-Streuung führen, müssen noch weitere physikalische Einflüsse auf ein Kristall wie z.B. Volumenveränderung durch Verspannung oder thermische Ausdehnung in Betracht gezogen werden. Die entsprechende Form der Raman-Moden bzw. deren Frequenzlage kann nicht alleine mit der allgemeinen Beschreibung der Raman-Streuung verstanden werden. Aus der Form und Frequenz lassen sich jedoch wichtige Informationen über den Halbleiter wie dessen Probentemperatur, chemische Zusammensetzung, Verspannung bei Schichtsystemen sowie kristalline Qualität oder auch Dotierungskonzentration ableiten. So tritt z.B. durch die veränderte Wechselwirkung der Atome nach thermischer Ausdehnung des Kristalls eine Frequenzverschiebung auf, obwohl die Symmetrie des Kristalls erhalten bleibt. In einigen Fällen spielt die Einschränkung des Phononwellenzuges auf einen endlichen Wert und der damit verbundene  $q$ -Erhaltung des gesamten Raman-Prozesses eine Rolle, da die Streuung nicht mehr am  $\Gamma$ -Punkt stattfindet (so z.B. bei zusätzlicher elastischer Streuung an Korngrenzen). Zusätzlich müssen Symmetrieveränderungen bei biaxialer Verspannung berücksichtigt werden.

Abschließend wird auch noch kurz auf den Wechselwirkungsmechanismus der Phononen mit Ladungsträgern in dotierten Halbleiter eingegangen. Die Phononen koppeln dabei an die kollektiv angeregten Ladungsträger (Plasmonen) und führen zu neuen Moden, die unterschiedlich zu den ursprünglichen Moden des undotierten Kristalls sind.

(i) *Temperaturabhängigkeit*

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsmoden und somit der Einfluß auf die Raman-Spektren besprochen. Dabei spielen die thermische Ausdehnung des Kristalls und die Lebensdauer der Phononen eine wesentliche Rolle. Deshalb kann der temperaturabhängige Phononshift in zwei Anteile aufgeteilt werden:

a) in einen impliziten oder durch das Volumen bestimmten Anteil  $\Delta\omega_{im}$

und

b) in einen expliziten oder durch die Besetzung von Phononzuständen bestimmten Anteil  $\Delta\omega_{ex}$  [wei84; Kap. 8.7.4].

Würde man optische Schwingungsmoden nur als ideale harmonische Oszillatoren mit unendlicher Lebensdauer betrachten, würde keine Temperaturabhängigkeit auftreten [wei84; Kap. 8.7.4]. Erst dadurch, daß ein anharmonisches Potential, das die Verhältnisse in einem realen Kristallgitter besser widerspiegelt, herangezogen wird, können temperaturabhängige Änderungen der Phononmoden einerseits durch die thermische Expansion (impliziter Teil) und andererseits durch die Kopplung von Phononen (expliziter Teil) verstanden werden.

Die thermische Expansion beschreibt die Vergrößerung der Gleichgewichtslage der Gitteratome mit zunehmender Temperatur. Das ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Stärke der Wechselwirkung der Atome untereinander [dov93; Kap. 8]. Gleichzeitig werden damit auch die Bindungsenergie der Atome und die Steifigkeit dieser Bindung modifiziert. Zwangsläufig führt dies zu einer Verschiebung der Eigenmoden der Phononen zu geringeren Energien [har70,dov93].

Die thermische Ausdehnung des Materials ist äquivalent zu einem negativen hydrostatischen Druck. Nach Menéndez und Cardona [men84] kann daher die resultierende Frequenzverschiebung  $\Delta\omega^{(0)}$  mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  und dem Grüneisen-Parameter  $\gamma_{0,j}$  der optischen Raman-Mode wie folgt in Beziehung gebracht werden:

$$\Delta\omega^{(0)}(T) = \omega_{0,j} \exp\left(-3\gamma_{0,j} \int_0^T \alpha(T') dT'\right) \quad (12)$$

Nur die Eigenschaften des Phonons  $j=\text{LO,TO}$  am  $\Gamma$ -Punkt ( $\vec{q} = \vec{0}$ ) gehen dabei ein. Der Exponent läßt sich in eine Reihe entwickeln. Da in dem relevanten Temperaturbereich (bis 1000K) das Produkt  $\alpha T \ll 1$  ist, können quadratische und höhere Ordnungen dieses Produkts vernachlässigt werden. Es folgt als implizite Frequenzverschiebung [z.B. irm96]:

$$\Delta\omega_{im} = -\omega_0\gamma \int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \propto -T \quad (\text{für hohe Temperaturen}) \quad (13)$$

Für  $T \rightarrow 0\text{K}$  fallen exponentielle Anteile der Temperaturabhängigkeit von  $\alpha(T)$  stark ins Gewicht, so daß auch  $\Delta\omega_{im}$  eine exponentielle Abhängigkeit von  $T$  aufweist (vgl. Gleichung 9 in [irm96]). Für große Temperaturen, die in dieser Arbeit nur betrachtet werden, kann diese Temperaturabhängigkeit von  $\alpha(T)$  vernachlässigt werden und daraus resultiert alleine die lineare Beziehung von  $\Delta\omega_{im}$  zur Temperatur.

Der zweite Aspekt einer temperaturabhängigen Verschiebung der Raman-Moden liegt in der Lebensdauer eines Phonons (explizite Komponente). Die Anharmonizität der Gitterkräfte macht erst eine Kopplung verschiedener Phononmoden untereinander möglich, so daß durch den Energieaustausch z.B. zwischen optischen Moden und akustischen Moden eine optische Mode  $\hbar\omega_0$  in zwei akustische Moden mit entgegengesetztem Impuls und der Energie  $\hbar\omega_0/2$  zerfällt (Klemen's Modell) [kle66]. Im thermischen Gleichgewicht ist die Zerfallsrate (und damit auch die Lebensdauer) eines optischen Phonons von der thermischen Besetzungszahl  $n(\omega)$  sowohl der optischen als auch der akustischen Phononzustände bestimmt. Phononen folgen der Bose-Statistik, so daß daraus für die Besetzung der Bose-Einstein-Faktor

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (14)$$

mit  $k_B$  der Boltzmann-Konstante gilt. Mit dieser grundlegenden Betrachtung unter Berücksichtigung zusätzlicher Streuung an thermisch angeregten Phononen (siehe Pine und Tannenwald [pin69]) konnten Irmer *et al.* [irm96] für den expliziten Anteil der Frequenzverschiebung der optischen Moden und deren HWB in guter experimenteller Übereinstimmung für GaAs und InP zeigen, daß im Wesentlichen die Temperaturabhängigkeit durch die Besetzung der akustischen Phononen ( $\omega/2$ ) bestimmt ist. Daher ist

$$\Delta\omega_{ex}(T) \propto (2n(\frac{\omega}{2}) + 1). \quad (15)$$

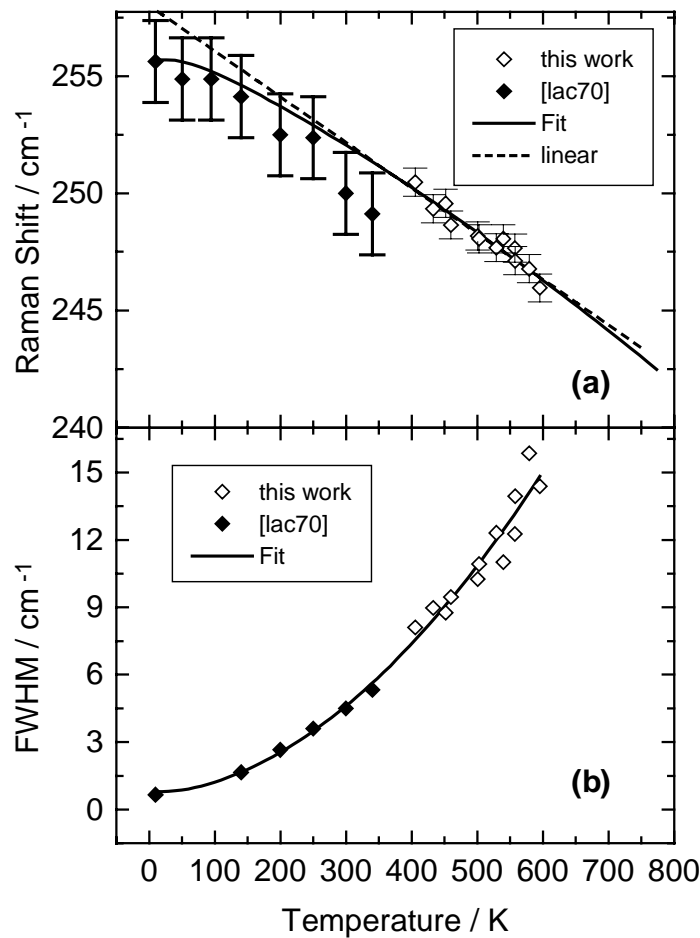
Die HWB besitzt bis auf einen konstanten temperaturunabhängigen Beitrag  $\Gamma_0$ , der durch Defekte und Materialverunreinigungen bedingt ist, die gleiche Abhängigkeit von  $T$  wie  $\Delta\omega_{ex}(T)$ . Durch den expliziten Anteil der Raman-Streuung sind letztlich Linienshift und HWB durch die Bose-Einstein-Verteilung einer linearen Temperaturabhängigkeit unterworfen (z.B. [irm96,men84]). Der Bose-Einstein-Faktor – wie man leicht an einer Reihenentwicklung sieht – geht bei hohen Temperaturen ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ) in

$$n(\omega) \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (16)$$

über [kuz89;Kap. 2.7]. Daher ist für hohe Temperaturen ( $>300\text{K}$ ) der Raman-Shift und die HWB durch den expliziten Anteil zusätzlich einer linearen Temperaturabhängigkeit

unterworfen. Diese lineare Abhängigkeit kann zwar zu einem Anstieg der Raman-Frequenz mit steigender Temperatur führen, wobei aber die Absenkung der Frequenz durch den impliziten Anteil  $\Delta\omega_{im}$  doch überwiegt [dov93; Kap. 8 S.106]. Die Lebensdauer beschränkenden Prozesse, die den expliziten Anteil der thermischen Verschiebung der Raman-Moden bestimmen, werden vielseitig diskutiert und beschränken sich nicht alleine auf den von Klemens [kle66] vorgeschlagenen Prozeß. Der Leser sei auf Veröffentlichungen von Balkanski *et al.* [bal83] und Ashkin *et al.* [ash68] (3- und 4-Phononen anharmonische Prozesse) oder Menéndez und Cardona [men84] (Berücksichtigung der kombinierten Zustandsdichte für zwei akustische Phononen mit  $\hbar\omega_{LA1} \neq \hbar\omega_{LA2} \neq \frac{\hbar\omega_{LO}}{2}$ ) verwiesen, sowie auf die Publikationen von Pine, Tannenwald [pin69] und Jusserand, Sapriel [jus81], die neben Zerfallsprozessen auch Streuung durch thermisch angeregte Phononen als Mehr-Körper-Problem betrachten. Für den hier relevanten Temperaturbereich ( $T > RT$ ) kann gemäß den vorangegangenen Ausführungen eine rein lineare Abhängigkeit der temperaturbedingten Verschiebung  $\Delta\omega$  aus experimentell gewonnen Daten von idealen Einkristallen herangezogen werden. Aufgrund der uneinheitlichen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit und des Fehlens entsprechender Daten für hohe Temperaturen ( $T \gg 300K$ ), wurde im Rahmen dieser Arbeit diese Abhängigkeit an hoch reinem ZnSe-Bulkmaterial überprüft. Die Probe wurde hierzu mit einer Energie von 2.54 eV (488 nm) angeregt. Die ermittelten Daten für Frequenzshift und Änderungen der HWB werden in Abb. 2.1.3a+b wiedergegeben. Ergänzend sind in diesen Abbildungen auch die entsprechenden Literaturwerte für tiefe Temperaturen nach [lac70, LB82] festgehalten. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen sowohl für Frequenzshift als auch für die HWB nach einem Model von Balkanski *et al.* [bal83] und Ashkin *et al.* [ash68] dar.

$$\begin{aligned}\Delta\omega(T) &= C\left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + D\left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) ; \\ \Gamma(T) &= A\left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + B\left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) .\end{aligned}\tag{17}$$



**Abb. 2.1.3:** Temperaturabhängigkeit der ZnSe-LO-Mode (Phononfrequenz und HWB) gemessen an ZnSe-Bulkmaterial ( $\lambda_{\text{Laser}} = 488 \text{ nm}$ ). Zur Ergänzung des Temperaturbereichs  $< RT$  sind Daten aus [lac70] hinzugenommen worden. Die durchgezogenen Linien sind entsprechende Anpassungen an Modellrechnungen nach [bal83,ash68]. Für die Änderung der Phononfrequenz bei höheren Temperaturen wurde zusätzlich eine lineare Regression durchgeführt (gestrichelte Linie).

Dabei werden 4-Phononen-Prozesse mitberücksichtigt und demnach sind  $x = \hbar\omega_0 / 2k_B T$  und  $y = \hbar\omega_0 / 3k_B T$ . Die Konstanten A, B, C und D sind materialspezifisch und können empirisch bestimmt werden. Die intrinsische Linienverbreiterung  $\Gamma(T=0 \text{ K})$  beträgt bei der hier durchgeführten Anpassung nur ca.  $0.8 \text{ cm}^{-1}$ , was auf eine hohe Reinheit der Probe hindeutet. In Abb. 2.1.3a ist deutlich zu erkennen, daß in einem Bereich von RT bis 600 K mit sehr großer Genauigkeit sowohl das genannte Model als auch die experimentellen Daten durch eine lineare Verschiebung (gestrichelte Linie) wiedergegeben werden können.

Die Werte des temperaturabhängigen Frequenzshift werden für einige relevante Halbleitermaterialien in der unten angeführten Tabelle (2.1.3) wiedergegeben. Typische Temperaturshifts für die meisten Halbleiter liegen bei ungefähr  $2 \text{ cm}^{-1}/100\text{K}$ . Dies bedeutet, bei einer Genauigkeit zur Bestimmung der Phononfrequenz auf  $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$  kann mit den bekannten Temperaturabhängigkeiten die Temperatur der Materialien auf  $\pm 10\text{K}$  genau bestimmt werden.

In einigen Lehrbüchern wird beschrieben, daß eine Temperaturbestimmung durch das Intensitätsverhältnis der Stokes- und der Anti-Stokes-Linie bei der Raman-Streuung möglich ist [z.B. kuz89; Kap. 10.2.5]. Dieses ist aber nur insoweit korrekt, wie die elektronischen Übergangsmatrixelemente für den Stokes- und den Anti-Stokes-Prozeß identisch sind [ric96]. Bei resonanter Raman-Spektroskopie ist dies nicht der Fall und die Methode ist nicht anwendbar, da beide Prozesse unterschiedlichen Resonanzbedingungen unterliegen. Das Verhältnis der Intensitäten unterliegt nicht mehr einer eindeutig Temperaturabhängigkeit. Zudem werden bei dieser Methode Intensitäten verglichen, die gemäß der frequenzabhängigen Apparateempfindlichkeit korrigiert sein müssen. Somit ist die Temperaturbestimmung aus der Stokes/Anti-Stokes-Intensität je nach Genauigkeit der Apparatefunktion mit einem größeren Fehler behaftet als die Bestimmung aus dem Frequenzshift, der direkt abgelesen werden kann und ausschließlich in dieser Arbeit verwendet wurde.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß die Streuintensität des Raman-Signals (1-Phonon-Stokes-Prozeß) ebenfalls durch die Phononbesetzung  $n(\omega)$  temperaturabhängig ist [kur89; Kap. 10.2.4] und durch den Bose-Einstein-Faktor aus (14) wie folgt beeinflusst wird:

$$I(\omega) \propto (n(\omega) + 1). \quad (18)$$

Daher werden bei temperaturabhängigen Messungen die Intensitäten in dieser Arbeit auf den Faktor von (18) normiert.



Material	$\Delta\omega(T)/\text{cm}^{-1}/100^\circ\text{C}$	Referenz
GaAs	-1.8 (LO) -2 (TO)	[dre94]
Si(111)	-2.25	[har70]
ZnSe	-2.4 (LO) (Schichten) -2.0 (LO) (Bulk)	[dre94] eigene Messung
ZnS	-1.49 (LO) (Schicht)	eigene Messung
GaN (hex.)	-5...-6 ( $E_1(\text{LO})$ )	Abschätzung aus [beh96]

**Tab.2.1.3:** Linearer thermischer Phononshift verschiedener Materialien, experimentell ermittelt.

(ii) Verspannung

Verspannungen in einem Schichtsystem führen ebenfalls zu Verschiebungen der Energien der Raman-Mode. Dies ist für diese Arbeit von besonderem Interesse, da es sich bei vielen der hergestellten Proben um heteroepitaktische Schichten, also im wesentlichen auch um pseudomorph verspannte Schichten handelt. So resultiert z.B. bei gitterangepaßtem Wachstum von ZnSe auf GaAs(100) aus der pseudomorphen Verspannung in der ZnSe-Schicht eine tetragonale Verzerrung des Gitters und führt somit zu einer kompressiven Verspannung der Schicht parallel zur Grenzfläche, da ZnSe eine größere Gitterkonstante besitzt als GaAs. Dies hat zur Folge, daß die Frequenz der ZnSe-LO-Mode hier zu höheren Energien verschoben wird. Aus der Verschiebung läßt sich quantitativ die Verspannung bestimmen. Formal geht man hierzu von der Bewegungsgleichung der bei  $\vec{q} = 0$  dreifach-entarteten optischen Moden eines verspannungsfreien Gitters mit  $\Gamma_{25^-}$ -Symmetrie (Diamantgitter) aus. Die unterschiedliche Ionizität der Atome in einem Zinkblende-Gitter, was den eigentlichen Unterschied zu einem Diamantgitter ausmacht, wird dabei zunächst nicht berücksichtigt. Durch eine beliebige Verspannung werden die Federkonstanten des Kristalls modifiziert und die Bewegungsgleichung geht in folgende Form über [cer72,nis84]:

$$\bar{m}\ddot{u}_i = -\sum_k K_{ik}u_k = -\left(K_{ii}^{(0)}u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}} \epsilon_{lm}u_k\right). \quad (19)$$

Hierbei ist  $u_i$  die i-te Komponente der relativen Verschiebung der beiden Atome in der Einheitszelle,  $\bar{m}$  entspricht der reduzierten Masse der beiden Atome und  $K_{ii}^{(0)} = \bar{m}\omega_0^2$  ist die effektive Federkonstante der Moden im verspannungsfreien Fall. Dementsprechend ist  $\omega_0$  die Frequenz des ungestörten Problems. Die durch die Verspannung bedingte Änderung der

Federkonstanten geht in den Term 1. Ordnung  $\frac{\partial K_{ik}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \varepsilon_{lm}$  ein. Die  $\varepsilon_{lm}$  beschreiben dabei die Komponenten des Verzerrungstensors, wobei die Indizes  $i, k, l, m$  für die Kristallachsen stehen. Für ein pseudomorph biaxial verspanntes Schichtsystem bedingt durch die Gitterfehlانpassung zwischen verschiedenen Materialien tritt eine Verzerrung in der Schicht auf, deren Komponente  $\varepsilon_{||}$  parallel zur Grenzfläche wie folgt beschrieben wird:

$$\varepsilon_{||} = \frac{a_{||}(\text{Schicht}) - a(\text{Bulk})}{a(\text{Bulk})} = \frac{a(\text{Substrat}) - a(\text{Bulk})}{a(\text{Bulk})} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \quad (20)$$

mit der Gitterkonstanten der Schicht parallel zur Grenzfläche  $a_{||}$ , sowie den entsprechenden Gitterkonstanten  $a$  des idealen, unverspannten kubischen Kristalls (Bulk) und des Substrates.

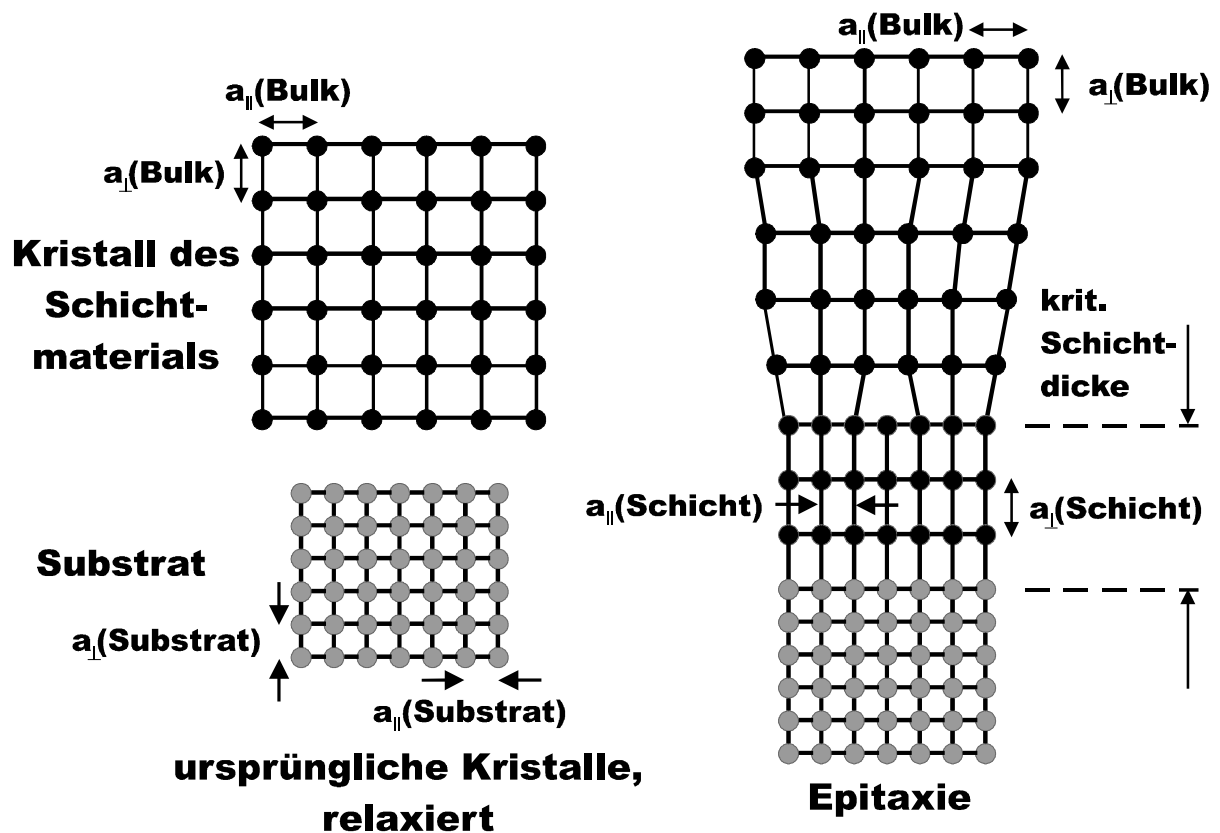


Abb. 2.1.4: Epitaktisches Wachstum.

In Abb. 2.1.4 ist diese Verzerrung in einer Skizze anschaulich dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung sind die idealen, unverspannten Einkristalle wiedergegeben, die als Ausgangsmaterial der Epitaxie verwendet werden. Auf der rechten Seite ist zu sehen, wie die Gitterkonstanten der Schicht verzerrt werden, wenn eine epitaktische Abscheidung stattfindet. Im Bereich der sogenannten kritischen Schichtdicke paßt sich  $a_{||}(\text{Schicht})$  an die Gitterkonstante des Substrates an (pseudomorph), hingegen wird  $a_{\perp}(\text{Schicht})$  in dem hier vorliegenden Fall gestreckt. Erst für Schichten, die dicker als die kritische Schichtdicke sind,

gehen die Gitterkonstanten der Schicht unter Bildung von Versetzungen in ihre ursprüngliche Form zurück.

In einem kubischen Kristall existieren nun aus Symmetriegründen im thermodynamischen Gleichgewicht nur drei unabhängige Komponenten des Tensors  $K_{iklm}^{(1)}$ :

$$K_{iiii}^{(1)} = \overline{m}P, \quad K_{iikk}^{(1)} = \overline{m}Q, \quad K_{ikik}^{(1)} = \overline{m}R, \quad (i \neq k) \quad (21)$$

Dabei werden die unabhängigen Komponenten  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  als Phonon-Deformationspotentiale bezeichnet. Diese sind weitestgehend für die meisten Materialien bekannt und werden z.B. für ZnSe in [kum90] angegeben. Mit Gleichungen (19) und (21) läßt sich eine Säkulargleichung für die Phononmoden in verspannten kubischen Kristallen aufstellen. Unter Berücksichtigung der biaxialen Verspannung mit  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = (S_{11} + S_{12})\sigma$  und  $\varepsilon_{zz} = 2S_{12}\sigma$  sowie  $\varepsilon_{ik} (i \neq k) = 0$  [nis84,kum90] ergibt sich die diagonalisierte Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} (P(S_{11}+S_{12})+Q(S_{11}+3S_{12}))\sigma-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & (P(S_{11}+S_{12})+Q(S_{11}+3S_{12}))\sigma-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & (2PS_{12}+2Q(S_{11}+S_{12}))\sigma-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

Dabei sind  $S_{mn}$  die materialspezifischen Steifigkeitskoeffizienten, die über die Beziehung  $\vec{\varepsilon} = \vec{\vec{S}}\vec{\sigma}$  einen Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor  $\vec{\sigma}$  und der resultierenden Verzerrung/Dehnung  $\vec{\varepsilon}$  herstellen (Hooke'sches Gesetz). Mit  $\lambda = \Omega^2 - \omega_0^2$  als Lösungsansatz gilt in Näherung für die verspannungsabhängige Frequenz der optischen Phononmoden  $\Omega \approx \omega_0 + \lambda / 2\omega_0$ . Hier ist  $\omega_0$  die Frequenz der Moden im unverspannten Kristall.

Die Lösung der Säkulargleichung führt zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung der Phononen des unverspannten Diamantgitters. Man erhält ein Singulett ( $\Omega_s$ ) mit einem Eigenvektor senkrecht zur Grenzfläche und ein Doublett ( $\Omega_d$ ) mit Eigenvektoren parallel zur Grenzfläche des Schichtsystems [nis84,ess96]:

$$\begin{aligned} \Omega_s &= \omega_0 + \frac{1}{2\omega_0} \left[ 2P \frac{S_{12}}{S_{11} + S_{12}} + 2Q \right] \varepsilon_{\parallel} \\ \Omega_d &= \omega_0 + \frac{1}{2\omega_0} \left[ P + Q \frac{S_{11} + 3S_{12}}{S_{11} + S_{12}} \right] \varepsilon_{\parallel} \end{aligned} \quad (23)$$

Hierbei wurde die Spannung  $\sigma$  durch die parallele Verzerrungskomponente  $\varepsilon_{\parallel}$ , die aus der Gitterfehlانpassung Schicht/Substrat bekannt ist, ersetzt.

Die obige Lösung für das Diamantgitter unterscheidet sich zu den Lösungen der Zinkblende-Struktur nur darin, daß in der Elementarzelle eines Zinkblende-Gitters zwei unterschiedliche Atome vorhanden sind, die ebenfalls eine unterschiedliche Ionizität besitzen. Hierdurch existiert schon im unverspannten Kristall eine Aufspaltung der LO- und TO-Phononen durch ein langreichweitiges Coulomb-Feld, das von der LO-Mode erzeugt wird. Diese LO-TO-Aufspaltung kann in vielen Fällen als spannungsunabhängig betrachtet werden [cer72]. Der Beitrag dieser Entartungsaufhebung kann einfach zu den Singulett- und Doublett-

Komponenten addiert werden. Erst bei einem signifikanten Einfluß der Verspannung auf die LO-TO-Aufspaltung muß das Eigenwertproblem (14) mit unterschiedlichen Deformationspotentialen  $P^{LO,TO}$ ,  $Q^{LO,TO}$ ,  $R^{LO,TO}$  für LO- und TO-Phononen gelöst werden [cer72]. Anastassakis [ana97] diskutiert weiterhin die Richtungsabhängigkeit der Ausbreitung  $\vec{q}$  des Phonons relativ zu den entsprechenden Eigenvektoren. Dabei mischen die durch die Verspannung bedingten Singulett- und Doublett-Moden des LO-Phonons. In idealer Rückstreugeometrie mit senkrechter Inzidenz auf die (100)-Oberfläche des Zinkblende-Gitters ist  $\vec{q}$  parallel zu dem Singulett-Eigenvektor. Das für die (100)-Oberfläche symmetrieerlaubte LO-Phonon schwingt dann mit der Singulett-Eigenfrequenz  $\Omega_s^{LO}$  und die Frequenzverschiebung bezüglich der LO-Mode  $\omega_{LO}$  im unverspannten Kristall kann wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\omega_{strain} = \Omega_s^{LO} - \omega_{LO} = \frac{1}{\omega_{LO}} \left[ P \frac{S_{12}}{S_{11} + S_{12}} + Q \right] \epsilon_{\parallel}. \quad (24)$$

Man beachte, daß der Faktor in den eckigen Klammern für die meisten Zinkblende-Kristalle negativ ist (siehe z.B. [dre94; Kap. 4.2.7 und Ref. hierin]). Diese Frequenzverschiebung wurde z.B. in gitterfehlangepaßten Schichtsystemen wie ZnSe auf GaAs(100) deutlich beobachtet [kum90,nak88]. Der maximal mögliche Shift bei RT beträgt in diesem System ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  [dre94; Kap. 4.2.7]. Diese Verspannung kann aber nicht für beliebige Schichtdicken aufrecht erhalten werden. Mit zunehmender Schichtdicke baut sich durch die Gitterverzerrung eine Verspannungsenergie in der Schicht auf. Überschreitet diese Energie eine kritische Größe bei der sogenannten kritischen Schichtdicke, beginnt die Schicht durch Bildung von Versetzungen diese Energie abzubauen [peo85,mat74,heu91]. Die Schicht relaxiert. Dies wurde ebenso deutlich an ZnSe/GaAs-Schichtsystemen mittels Röntgen-Diffraktometrie-Untersuchungen nachgewiesen [mit85]. Durch die Relaxation wird bei ZnSe-Schichten auf GaAs oberhalb der kritischen Schichtdicke (52.8 nm (kalkuliert) [heu91] und 150 nm bis 200 nm (Experiment) [kle87,mit85]) ein Rückgang der verspannungsbedingten Frequenzverschiebung beobachtet [nak88,kum90,mit85] und bei Dicken  $> 1 \mu\text{m}$  ist die aufgrund der Gitterfehlangepassung hervorgerufene Verspannung vollständig abgebaut [nak88].

In der Abb. 2.1.5 wird diese Frequenzänderung  $\Delta\omega$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke für eine ZnSe/GaAs-Heterostruktur dargestellt. Dazu wurden Daten zur Schichtdickenabhängigkeit des Gitterparameters von ZnSe aus [kum90; Fig. 3] herangezogen und mit Hilfe von Gleichung (24) direkt in die Frequenzänderung umgerechnet. Diese Daten beziehen sich auf Raumtemperatur. Für sehr geringe Bedeckungen kleiner als die kritische Schichtdicke ist die Verspannung konstant [mit85] und es wurde in Abb. 2.1.5 hierzu der berechnete Wert ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) herangezogen. Für Schichtdicken zwischen 100 nm und 290 nm wurden in der Literatur keine exakten Gitterparameterdaten gefunden, um hieraus  $\Delta\omega$  abzuleiten. Daher wurden diese durch eine Extrapolation der Werte für Dicken zwischen 290 nm und 400 nm

(durchgezogene Linie in Abb. 2.1.5) ermittelt. An der Stelle, an der diese mit  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  übereinstimmt, wird die kritische Schichtdicke bei RT erreicht (100 nm). Für eine Abschätzung der Verspannung in ZnSe-Schichten ist die so ermittelte Frequenzverschiebung hinlänglich, denn für dünne ZnSe-Schichten ( $< 200 \text{ nm}$ ) findet man größere Abweichungen für die in der Literatur angegebenen Gitterparameter (vgl. Fig. 4 in [nak88]) als für große Schichtdicken. Bei den später vorgestellten Untersuchungen an ZnSe/GaAs-Heterostrukturen wurden Wachstums- und Meßtemperaturen von  $260^\circ\text{C}$  verwendet. Gemäß der unterschiedlichen Ausdehnung von ZnSe- und GaAs-Gitter läßt sich hier eine maximale Verschiebung von ca.  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund der größeren Gitterfehlانpassung von  $-0.3\%$  (vgl. [ohk88]  $-0.36\%$  bei  $600\text{K}$  oder [dre94]  $-0.31\%$  bei  $300^\circ\text{C}$ ) abschätzen.

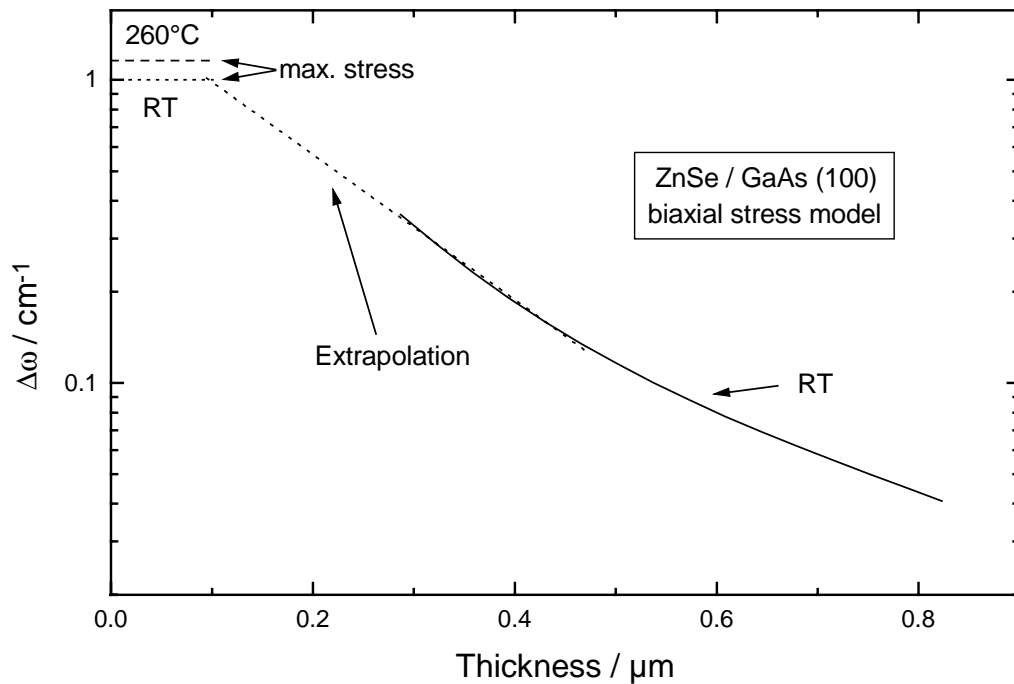
Für die später in Kap. 4.3.2 vorgestellten Experimente ist diese Abbildung von Bedeutung. Um eine Verspannungsrelaxation während des Wachstums in den Raman-Spektren zu verfolgen, werden diese  $\Delta\omega$ -Werte für RT herangezogen. Dabei wird die Annahme gemacht, daß für eine höhere Meßtemperatur (z.B.  $260^\circ\text{C}$ ) die Frequenzänderung aufgrund der Verspannungsrelaxation nur unwesentlich durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Schicht und Substrat modifiziert wird. In der Abb. 2.1.5 ist die maximale Frequenzverschiebung für kleine Schichtdicken und vollständig verspannte ZnSe/GaAs-Heterostrukturen bei einer Temperatur von  $260^\circ\text{C}$  angegeben. Der Unterschied zur maximal möglichen Verspannung bei RT ist ersichtlich geringer als die Frequenzverschiebung, die aus der Relaxation resultiert. Dies rechtfertigt die Annahme.

Beim Wachstum von Halbleiterschichten ist jedoch nicht nur eine Verspannung bei pseudomorphen Schichten zu erwarten. Auch Punktdefekte wie der Einbau von Fremdatomen in ein Kristall können zu Verspannungen der Halbleiters führen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Atomradius der Fremdatome wesentlich kleiner oder größer ist als die Bindungslänge des Wirtskristalls [kis96]. Die Fremdatome, die eine Bindung mit den Atomen des Wirtskristalls eingehen, verkürzen oder verlängern die ursprüngliche Bindungslänge des Wirtskristalls. Die auftretende Verspannung kann wie ein hydrostatischer Druck, der von allen Seiten auf den Wirtskristall wirkt, betrachtet werden [kis96]. Dieser Aspekt von Verspannung muß besonders für die hier durchgeführten Experimente mit der Stickstoff-Plasma-Quelle ins Auge gefaßt werden (Stickstoffdotierung von ZnSe, Nitridierung von GaAs sowie GaN-Wachstum). Der Atomradius von Stickstoffradikalen ( $r_N = 0.07 \text{ nm}$ ) ist extrem kleiner als z.B. der von Ga ( $r_{\text{Ga}} = 0.126 \text{ nm}$ ) [kis96]. Daher ist es leicht vorstellbar, daß z.B. Punktdefekte wie Stickstoff auf Ga-Gitterplätzen ( $N_{\text{Ga}}$ ) in einem GaN-Kristall zu erheblichen Verspannungen führen können. Die Verspannungen und die entsprechende Frequenzverschiebung der  $E_2$ -Phononmode des GaN wurden von Kisielowski *et al.* berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. In Abb. 2.1.6 ist diese Verschiebung im Zusammenhang mit der relativen Verzerrung der c-Achse des GaN ( $\Delta c/c_0$ ) dargestellt. Die meisten Meßdaten liegen auf der durchgezogenen Linie, die den Fall der biaxialen Verspannung des GaN-Schichten wiedergibt. Einige der Meßpunkte liegen weit oberhalb und unterhalb dieser Gerade. Im

ersten Fall entsprechen sie Schichten mit Punktdefekten, wobei der Atomradius der Störstellen größer ist als der ursprüngliche Gitterplatz ( $r_s > r_h$ ), also ein Ga-Atom auf einem N-Gitterplatz ( $\text{Ga}_\text{N}$ ). Unterhalb der durchgezogenen Gerade liegt der umgekehrte Fall ( $r_h > r_s$ ) vor, also eine  $\text{N}_{\text{Ga}}$ -Störstelle.

Thermische Verspannungen in Schichtsystemen müssen dann in Betracht gezogen werden, wenn die Meßtemperatur  $T_m$  für die Raman-Spektren unterschiedlich zu der Depositionstemperatur  $T_D$  bei der Herstellung der Heterostruktur ist. Dadurch ändert sich die parallele Komponente der Gitterkonstanten  $a^\parallel$  nach [kum90] gemäß der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\text{Schicht,Substrat}}$  der verwendeten Materialien wie folgt:

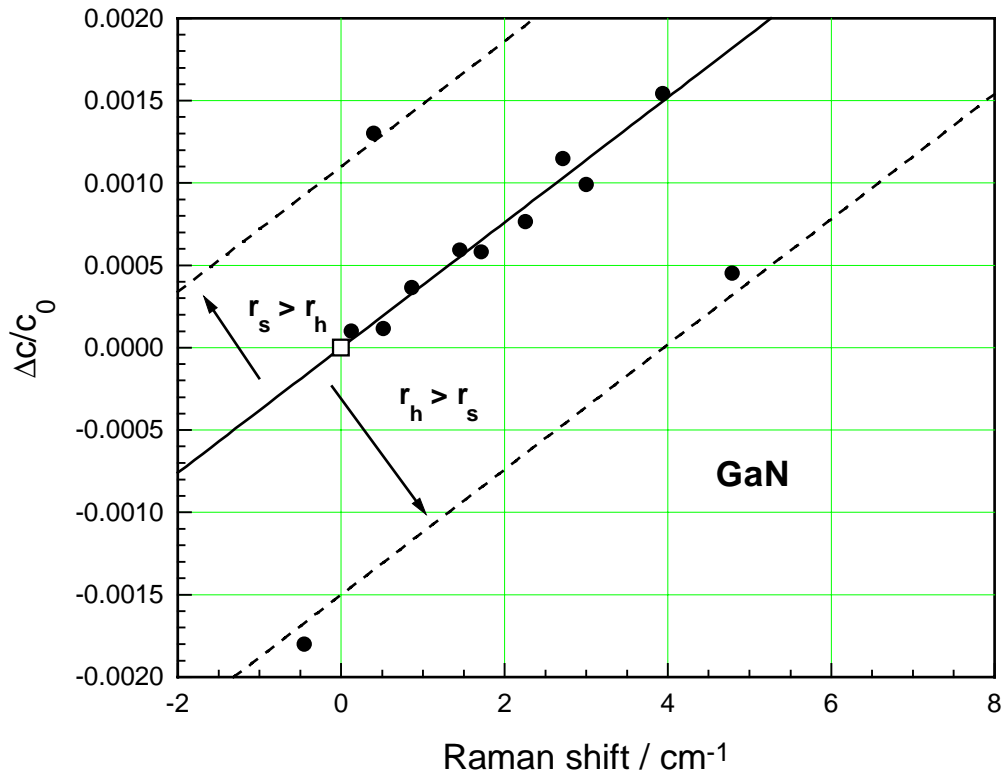
$$a^\parallel = a(\text{Schicht}) \left[ 1 + \int_{T_m}^{T_D} \{ \alpha_{\text{schicht}}(T) - \alpha_{\text{Substrat}}(T) \} dT \right]. \quad (25)$$



**Abb. 2.1.5:** Frequenzverschiebung der Phononmoden in einer biaxial verspannten ZnSe/GaAs-Heterostruktur in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Hierzu wurden auch Daten aus [kum90] benutzt (siehe Text).

Dieser Anteil der Verspannung muß bei der Auswertung der *in situ*- und *online*-Spektren nicht berücksichtigt werden, da  $T_D$  und  $T_m$  identisch sind und das Integral in (25) verschwindet.

Bei der Charakterisierung der Proben bei Raumtemperatur (RT) können diese Effekte drastisch sein, da zwischen Depositions- und Meßtemperatur mehrere hundert Kelvin Unterschied liegen können.



**Abb. 2.1.6:** Frequenzverschiebung der GaN-E<sub>2</sub>-Mode im Zusammenhang mit der Verzerrung der c-Achse ( $\Delta c/c_0$ ). Bei Meßpunkten, die oberhalb bzw. unterhalb der durchgezogenen Linie liegen, sind Punktdefekte ( $Ga_N$  bzw.  $N_{Ga}$ ) im GaN-Kristall vorhanden. Die Abbildung ist dem Artikel von Kisielowski et al. [kis96] entnommen.

(iii) Kristallinität und räumliche Eingrenzung von Phononen (*Spatial Correlation-Modell*)

Im folgenden Abschnitt soll auf Veränderungen der Linienform der Raman-Spektren eingegangen werden, die durch Störungen der perfekten einkristallinen Gitterstruktur hervorgerufen werden. Sowohl in der Natur als auch bei technisch hergestellten Kristallen werden nie perfekte Einkristalle erzeugt. Es treten immer Störungen durch Fehlstellen im Gitter, wie Gitterleerstellen, Störstellen durch Fremdatome, Gitterversetzungen, Korngrenzen, Zwillingsbildung oder Ähnliches auf. Da diese Effekte stochastisch auftreten, wird hierdurch die Periodizität des Kristalls gestört, im Gegensatz zur homogenen Verspannung/Verzerrung, bei der die Gitterperiodizität unverändert bleibt. So muß man bei Störung der kristallinen Qualität eines Halbleiters nicht nach einem neuen Satz von Eigenvektoren und -werten der Phononen wie im Fall der Gitterverzerrung (siehe Gleichung 22) suchen, sondern von den Eigenschaften eines idealen Kristall ausgehend den Einfluß der gestörten Ausbreitung eines Phonons im Kristall betrachten.

Man geht davon aus, daß das Phonon an den Fehlstellen elastisch gestreut wird und dabei eine Impulsänderung durch die Störstelle erfährt. Der Raman-Streuprozess 1. Ordnung muß in Folge dessen nicht mehr am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone ( $\vec{q} = 0$ ) stattfinden. Somit tragen alle möglichen Impulse der Phononen bis zum Rand der Brillouin-Zone einen wesentlichen Beitrag zum Raman-Prozess bei. Dies kann mit Hilfe des *Spatial Correlation-Modells* (SCM) quantitativ beschrieben werden [cam86,ric81]. Hierzu muß die Phonondispersionsrelation  $\omega(q)$  des untersuchten Materials bekannt sein. Diese Phonondispersionsrelation kann nur in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes als konstant betrachtet werden. Daher ist bei idealen, ungestörten Kristallen von einer Lorentz-Form der Peaks im Raman-Spektrum bei einer spezifischen Frequenz der optischen Phononen mit  $\omega(\vec{q} = 0)$  auszugehen.

In einem gestörten Kristall hingegen ist die Wellenfunktion eines Phonons durch die räumliche Einschränkung in einem Mikrokristalliten eine Superposition aller Eigenfunktionen mit den gesamt möglichen  $\vec{q}$ -Vektoren der BZ [cam86]. Die resultierende Frequenz der Raman-Mode ist somit deutlich von der Dispersion  $\omega(q)$  abhängig, die für die meisten Halbleiter am  $\Gamma$ -Punkt ein Maximum besitzt. Daher wird eine Frequenzerniedrigung durch die räumliche Einschränkung des Phonons erwartet. Die räumliche Einschränkung kann auch durch dünnste Schichten ( $< \text{ca. } 10 \text{ nm}$ ) oder auch durch säulenförmige Kristallite hervorgerufen werden.

Zur Ermittlung eines Raman-Spektrums  $I(\omega)$  bei einem gestörten Kristall unter Einbeziehung von  $\omega(q)$  muß über die gesamte Brillouin-Zone integriert werden [cam86]. Mit einer Gewichtungsfunktion  $|C(q, L)|^2$  gefaltet ergibt sich für  $I(\omega)$  [cam86]:

$$I(\omega) \cong \int_{BZ} \frac{d^3 q |C(q, L)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (26)$$



mit  $\Gamma_0$  der natürlichen Linienbreite des Phonons.  $|C(q, L)|^2$  bestimmt hierbei, wie groß der Beitrag von Phononen mit  $\omega(\vec{q} \neq 0)$  ist. Die Gewichtungsfunktion steht in einem direkten Zusammenhang mit der Wellenfunktion des Phonons bzw. den Koeffizienten  $C(q, L)$  ihrer entsprechenden Fourier-Darstellung, die wiederum stark von der Geometrie der räumlichen Einschränkung sowie von den entsprechenden Grenzbedingungen für das Phonon abhängen.

Hierbei spielt die Korrelationslänge  $L$  eine wesentliche Rolle. Sie gibt den ungestörten Bereich des Kristalls an, in dem sich ein Phonon im Mittel ohne Streuung an einer Störstelle ausbreiten kann. Nach Campbell und Fauchet [cam86] ist dies für kugelförmige Kristall-Cluster, zylindrische Säulen und dünne Schichten berechnet worden. Im Fall der kugelförmigen Cluster wird das Problem rotationssymmetrisch betrachtet; das Phonon ist in allen drei Raumrichtungen in seiner Bewegung gleich eingeschränkt. Die Korrelationslänge entspricht hier dem Durchmesser des Clusters. Dieses Modell spiegelt insbesondere polykristalline Halbleiter gut wieder, deren einkristalline Nanobereiche gleich groß sind und in erster Näherung als Kugel betrachtet werden können. Der entsprechende Fourier-Koeffizient ist:

$$|C(q, L)|^2 \cong \exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2) \quad \text{sphärisch.} \quad (27a)$$

Bei säulen- oder stäbchenförmigen Kristalliten, deren Säulendurchmesser  $L_1$  kleiner ist als die Zylinderlänge  $L_2$  des Kristalls, ist die Ausbreitung des Phonons in zwei Dimensionen erheblich eingeschränkt; längs des Zylinders kann sich das Phonon relativ ungestört ausbreiten (unendliche Zylinderlänge). Für die entsprechende Faltung wird folgender Koeffizient verwendet:

$$|C(q_1, q_2, L_1, L_2)|^2 \cong \exp(-q_1^2 L_1^2 / 16\pi^2) \cdot \exp(-q_2^2 L_2^2 / 16\pi^2) \cdot \left| 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32}\pi}\right) \right|^2$$

Zylinder. (27b)

Dabei beschreibt  $\operatorname{erf}(x)$  die Error-Funktion [lid94; A-101f.].

Für dünne Schichten wird die Ausbreitung des Phonons nur in einer Richtung (senkrecht zur Grenzfläche) eingeschränkt und parallel zur Grenzfläche kann das Phonon ungestört propagieren. Die Schichtdicke gibt hier die Korrelationslänge  $L_1$  an:

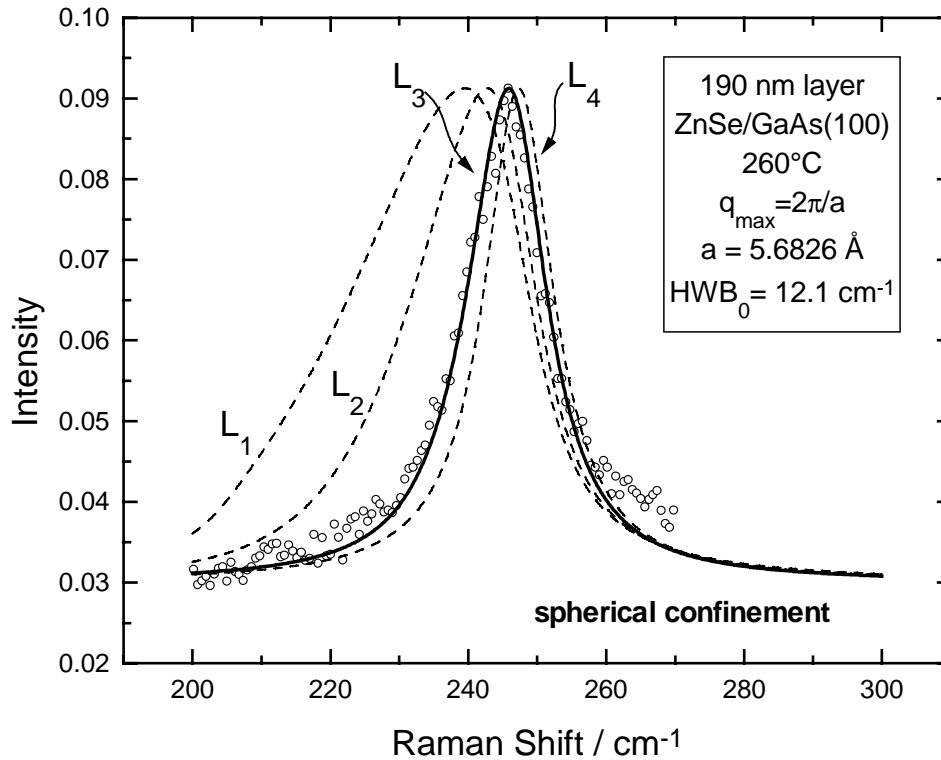
$$|C(q_1, L_1)|^2 \cong \exp(-q_1^2 L_1^2 / 16\pi^2) \cdot \left| 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_1 L_1}{\sqrt{32}\pi}\right) \right|^2 \quad \text{dünne Filme} \quad (27c)$$

Als eine Folge der spezifischen Form der Dispersionsrelation optischer Phononen in Halbleitern, dessen Frequenz typischerweise ein Maximum am  $\Gamma$ -Punkt besitzt und zum

Zonenrand niedriger ist, ergibt sich nach der Integration von Gleichung (26) in allen drei Fällen eine asymmetrische Linienform der Raman-Mode. Mit kleiner werdender Korrelationslänge nimmt diese Asymmetrie zu, da verstärkt Beiträge auch aus der BZ entfernt vom  $\Gamma$ -Punkt bei der Integration ins Gewicht fallen, d.h. daß Frequenzen  $\omega(q) < \omega(0)$  zum Tragen kommen. Einhergehend mit einer Verbreiterung der Raman-Mode verschiebt sich der Peak zu kleineren Wellenzahlen.

Die räumliche Einschränkung (Confinement) der Phononen durch dünne Schichten hat einen wesentlich kleineren Einfluß auf die Peakposition und HWB einer Raman-Mode als durch ein sphärisches Confinement (vgl. Fig. 3 in [cam86]). Im direkten Vergleich bei einer Si-Schicht von einer Dicke  $>10$  nm, deren Raman-Frequenzerniedrigung kaum noch feststellbar ist, ist hingegen bei einer Si-Mikrokristallit-Größe von 10 nm noch eine deutliche Modenfrequenzverschiebung von ca.  $1.6 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen [cam86]. Der Unterschied zwischen Gleichung (27a) und (27c), der im Wesentlichen in der Subtraktion der Error-Funktion liegt, läßt diesen Schluß ebenfalls zu.

Diese Effekte auf Raman-Moden, die aus dem SCM resultieren, werden ausführlich an Nano-Diamant-Kristalliten und Clustern in Hartstoffschichten in der Dissertation von T. Werninghaus [wer97] diskutiert und quantitativ behandelt.



**Abb. 2.1.7:** Asymmetrisch verbreiterte ZnSe-LO-Mode einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur im Vergleich mit simulierten Spektren (durchgezogene und gestrichelte Linien) gemäß SCM für verschiedene Korrelationslängen ( $L_1=15\text{nm}$ ,  $L_2=20\text{nm}$ ,  $L_3=35\text{nm}$ ,  $L_4=70\text{nm}$ ). Meß- und Wachstumstemperatur  $260^\circ\text{C}$ . Die offenen Kreise sind Meßdaten eines Spektrums. Die durchgezogene Linie ( $L_3$ ) hat eine gute Übereinstimmung mit diesen Meßpunkten. Für die Simulation werden die Halbwertsbreite der Raman-Mode eines ungestörten Kristalls ( $\text{HWB}_0$ ) entsprechend der Temperatur  $260^\circ\text{C}$  verwendet. Der maximale Wellenvektor  $q_{\text{max}}$  für die Integration über BZ ergibt sich aus der entsprechenden Gitterkonstante  $a$  von ZnSe bei  $260^\circ\text{C}$ .

Beispielhaft wird die Linienform der Raman-Spektren von sphärische ZnSe-Kristalliten anhand von Simulationen mit verschiedenen Korrelationslängen dargestellt (Abb. 2.1.7). Gestrichelte und durchgezogene Linien zeigen die simulierten Spektren für  $L_1=15\text{nm}$ ,  $L_2=20\text{nm}$ ,  $L_3=35\text{nm}$  und  $L_4=70\text{nm}$ . Mit größer werdender Korrelationslänge  $L$  nimmt die Asymmetrie der Spektren ab und so nähert sich theoretisch ein Spektrum mit  $L \rightarrow \infty$  der idealen Lorentz-Form. Für kleine  $L$  ist auch deutlich die Frequenzverschiebung der LO-Mode zu kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Zum Vergleich wird ein gemessenes Spektrum einer  $190\text{ nm}$  dicken ZnSe-Schicht (offene Kreise) herangezogen.

In vielen Fällen kann eine Schicht mit homogener Defektverteilung als eine Schicht bestehend aus kugelförmigen ungestörten kristallinen Bereichen mit identischer räumlicher Ausdehnung aufgefaßt werden. Das Confinement der Phononen, das durch die Schicht selber hervorgerufen wird, muß hier aufgrund der relativ großen Schichtdicke nicht berücksichtigt werden. Daher spiegelt die Simulation für  $L_3 = 35$  nm sehr gut das Spektrum einer ZnSe-Schicht mit gestörter kristalliner Qualität wider.

Für die entsprechenden Simulationen, die nochmals in Kap. 4.3.2 aufgegriffen werden, wurde die Phonondispersionsrelation nach H. Bilz [bil79] verwendet und durch ein Polynom 6. Grades angenähert. Ein konstanter Off-Set zur Phononfrequenz gemäß der höheren Meßtemperatur ( $T = 260^\circ\text{C}$ ) wurde benutzt (vgl. Temperaturabhängigkeit der Raman-Mode in Abb. 2.1.3a). Dementsprechend wurde als natürliche HWB des ungestörten ZnSe-Kristalls  $12.1\text{ cm}^{-1}$  adäquat der Temperatur verwendet (vgl. Abb. 2.1.3b). Die Wahl dieser HWB legt nicht den Streumechanismus fest, sondern beschreibt nur die natürliche Lebensdauer des Phonons in einem unendlich ausgedehnten Kristall.

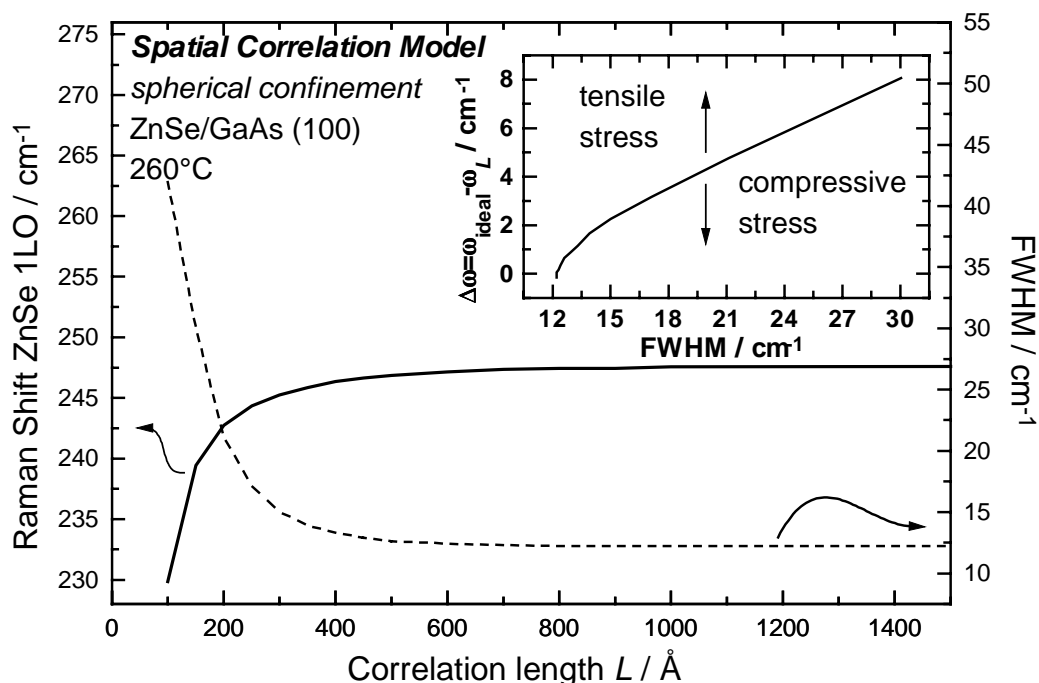
Da das SCM nur einen Aspekt der Raman-Streuung - nämlich das räumliche Confinement der Phononen - berücksichtigt, ist eine vollständige Übereinstimmung zwischen Simulation und Meßdaten nur bedingt möglich. In Abb. 2.1.7 ist z.B. gut zu erkennen, daß für  $\geq 260\text{ cm}^{-1}$  schwächere Signale auftreten, die von der Simulation abweichen. Aufgrund der geringen Intensität lassen sie sich nicht genau spezifizieren. Sie können durch Photolumineszenz, gekoppelte Plasmon-Phonon-Moden o.ä. als zusätzliche Untergrundstreuung hervorgerufen werden. Wesentlich ist, daß eine Simulation gemäß SCM die Peakposition, die Asymmetrie und den steilen Abfall auf der hochenergetischen Seite der zu untersuchenden Raman-Mode gut wiedergibt. So kann davon ausgegangen werden, daß die Spektren alleine durch das Confinement der Phononen gemäß dem ausgewählten Simulationsmodell gut beschrieben werden und im Bereich, der durch den Laser angeregt wird, homogene gleiche kristalline Eigenschaften der Kristalls vorliegen.

Um den Zusammenhang zwischen Korrelationslänge zur Linienform einer Raman-Mode einfach zu quantifizieren, gibt man Peaklage und HWB in Abhängigkeit von  $L$  an. Dies ist in Abb. 2.1.8 exemplarisch für die Simulationen, von denen einige direkt als Spektren in Abb. 2.1.7 dargestellt sind, durchgeführt worden. Das spezielle Beispiel bezieht sich wieder auf die LO-Mode von ZnSe bei  $260^\circ\text{C}$  in einer imperfekten 190 nm dicken Schicht. Es wurde dabei angenommen, daß die Phononen nur durch homogen verteilte Mikrokristallite auf einen sphärischen Bereich des Radius  $L$  eingeschränkt sind. Die entsprechenden Simulationen berücksichtigen die Temperatur durch die entsprechend gewählte natürliche Linienbreite ( $\text{HWB}_0 = 12.1\text{ cm}^{-1}$ ) und durch die Peaklage ( $247.7\text{ cm}^{-1}$ ) gemäß den Vorgaben für ein ungestörten ZnSe-Bulk-Kristall in Abb. 2.1.3. Ebenso wird die passende Gitterkonstante ( $5.6826\text{ \AA}$ ) ausgewählt; sie legt die Grenzen der BZ fest. Die eingefügte Graphik in Abb. 2.1.8 gibt den resultierenden Zusammenhang zwischen HWB und Frequenzverschiebung zur Phononmode eines ungestörten Kristalls an. Die Simulationsparameter wurden bewußt so

gewählt, um in Kap. 4.3.2 für entsprechende Experimente bei 260°C Vergleichsdaten zu besitzen.

Es erweist sich als äußerst praktisch für den Vergleich mit gemessenen Spektren, von der HWB auszugehen, denn sie ist unabhängig von einer homogenen Verspannung des Kristalls, da Verspannungen keinen Einfluß auf die Lebensdauer von Phononen haben. Abweichungen von der Frequenzverschiebung, wie sie aufgrund der HWB bei gemessenen Spektren erwartet wird, können daher als tensile bzw. kompressive Verspannung interpretiert werden (vgl. Abb. 2.1.8). Die Modenfrequenz reagiert sehr sensitive auf Verspannungen. Da grundsätzlich zunächst bei pseudomorph verspannten, epitaktischen Schichten von einer homogenen Verspannung ausgegangen wird, kann somit der Einfluß der kristallinen Qualität des Kristalls von der homogenen Verspannung separiert werden.

Prinzipiell stellt sich hingegen die Situation bei inhomogener Schichtverspannung komplizierter dar. Hierzu kann jedoch die Summation von Spektren, die aus unterschiedlich verspannten Ebenen dieser Schicht resultieren, herangezogen werden. Die HWB solcher Moden muß zwangsläufig breiter sein und die Peakposition ist nicht genau spezifiziert im Vergleich zu Spektren von insgesamt homogen verspannten Schichten.



**Abb. 2.1.8:** Zusammenhang zwischen Korrelationslänge, HWB und Peakposition (bzw. Frequenzverschiebung bzgl. der LO-Mode eines idealen ungestörten Kristalls) aus Simulationen gemäß SCM für ZnSe-LO-Moden bei 260°C. Die verwendeten Parameter für die Simulation sind dem Text zu entnehmen.

(iv) *Gekoppelte Plasmon-LO-Phonon(PLP)-Moden bei dotierten Halbleitern*

Etwas komplizierter stellt sich der Sachverhalt dar, falls es sich um dotierte Halbleiter handelt, denn durch die freien Ladungsträger im Kristall tritt eine weitere Wechselwirkung (Kopplung der Phononen mit den freien Ladungen) auf und die Linienform der Raman-Spektren kann hierdurch verändert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls dotierte Halbleiter (ZnSe:N) untersucht. Durch den Einbau von Fremdatomen, die sich in ihrer Anzahl von Valenzelektronen von den ursprünglichen Gitteratomen unterscheiden, können hiermit gewollt n- und p-leitende Halbleiter hergestellt werden. Bei einem Überschuß von ungebundenen Valenzelektronen werden freie Elektronen generiert (n-Leitung) und bei einem Mangel an Valenzelektronen tragen positiv geladene Teilchen – sogenannte Löcher – zur Leitfähigkeit (p-Leitung) bei.

Diese zusätzlichen freien Ladungsträger können bei Lichtinzidenz direkt mit der elektromagnetischen Lichtwelle in Wechselwirkung treten und werden zu einer kollektiven Schwingung angeregt. Diese Ladungsträgerdichtewelle im Kristall wiederum trägt ein makroskopisches E-Feld mit sich. Hierbei besitzt sie eine typische Frequenz (auch Plasmafrequenz  $\omega_p$  genannt), die durch die Ladungsträgerkonzentration  $n$  und ihre effektive Masse  $m^*$  bestimmt wird [geu93; S. 25,ess96]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot m^*}} \quad (28)$$

mit  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_\infty$  der Grenzwert der dielektrischen Konstante des Halbleiters für große Frequenzen und  $\epsilon_0$  die dielektrische Konstante des Vakuum. Gemäß dem Drude-Modell für freie Ladungsträger [bau96; Kap. 4.4.3 und Kap. 5.1.7] modifiziert die kollektive Plasmaschwingung (Plasmonen) die elektrische Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  des Halbleiters. Zwangsläufig haben die Plasmonen einen Einfluß auf die Raman-Spektren. In den Raman-Spektren werden sogenannte gekoppelte Plasmon-LO-Phonon-Moden (PLP-Moden) beobachtet. Diese Kopplung findet über das makroskopische E-Feld der Plasmonen und der LO-Phononen statt [ess96]. Aus den ursprünglichen LO-Phonon- und den Plasmon-Eigenmoden entstehen bei n-Leitung zwei neue Eigenmoden  $\Omega^-$  (PLP-Mode bei niedriger Frequenz) und  $\Omega^+$  (PLP-Mode bei höherer Frequenz) und bei p-Leitung tritt eine einzelne Mode  $\Omega^\pm$  [pag96] auf. Die Lage dieser Frequenzen ist stark von der Konzentration der freien Ladungsträger abhängig, da der frequenzabhängige Verlauf von  $\chi(\omega)$  bzw. der dielektrischen Funktion ( $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ ) durch diese Konzentration determiniert wird. Angesichts der Ladungsneutralität des gesamten Halbleiters ( $\rho=0$ ) können PLP-Moden aufgrund der Bedingung  $\text{div } \vec{P}_{LO} \neq 0$  für longitudinale Wellen im Kristall [iba88;Kap. 11.4] nur dann auftreten, wenn  $\epsilon(\omega) = 0$  ist, um

die 1. Maxwell-Gleichung ( $\text{div } \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \text{div } \vec{E} = \rho = 0$ ) zu erfüllen. Als direkte Konsequenz hieraus gilt für  $\Omega^+ \geq \Omega_{LO}$ , wobei das Gleichheitszeichen nur für verschwindende Ladungsträgerkonzentrationen gültig ist. Die  $\Omega^-$ -Mode hat nur Werte  $\leq \Omega_{TO}$ , wobei sich die Mode für hohe Konzentrationen der TO-Phononmode annähert. Dabei wird durch den Abschirmungseffekt der freien Ladungsträger die durch die Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufene LO-TO-Aufspaltung in bipolaren Halbleiterkristallen wieder aufgehoben; die gekoppelte PLP-Mode  $\Omega^-$  nimmt den Zustand der entarteten Phononmode (TO) des Kristalls an. Beide Moden,  $\Omega^+$  und  $\Omega^-$ , weisen somit einen gemischten Phonon-Plasmon-Charakter auf. Abhängig von der Ladungsträgerkonzentration besitzen solche Moden entweder Phonon-ähnliches oder Plasmon-ähnliches Verhalten.

Für p-leitende Halbleiter hingegen fällt die Dämpfung der Löcherbeweglichkeit stark ins Gewicht, die bei n-Leitung hinreichend gering ist und vernachlässigt wird. Die Lösung der Gleichung  $\epsilon(\omega) = 0$  liefert sodann aufgrund einer starken Dämpfung zwei Moden, von der eine Mode nur Phonon-ähnlichen und die andere Mode nur Plasmon-ähnlichen Charakter unabhängig von der Löcherkonzentration aufweist. In einem Raman-Spektrum wird jedoch nur die Phonon-ähnliche Mode, die sogenannte  $\Omega^\pm$ -Mode, beobachtet [fuk96]. Durch die Dämpfung ist diese  $\Omega^\pm$ -Mode für kleine Löcherkonzentrationen zu einer etwas größeren Frequenz als die des LO-Phonons verschoben und reduziert sich aber mit zunehmender Konzentration, bis die Energie etwas kleiner als die TO-Frequenz ist. Erst für sehr hohe Konzentrationen ist auch hier wieder aufgrund der Abschirmung die Mode identisch mit der ursprünglichen TO-Mode [pag96,fuk96].

Die Form des Raman-Spektrums  $I(\omega)$  solcher PLP-Moden lassen sich mit dem reziproken Wert des Imaginärteils der dielektrischen Funktion beschreiben [kle83]:

$$I(\omega) \propto \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right). \quad (29)$$

Diese Beschreibung ist hinreichend, um die Ladungsträgerkonzentration aus Raman-Spektren abzuleiten, wie Olego *et al.* [ole92] an Li-dotierten ZnSe-Schichten nachgewiesen haben.

### 2.1.3 Raman-Streuung von Halbleiterlegierungen

Halbleiterlegierungen  $AB_{1-x}C_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>1</sup> sind aus technologischer Sicht von besonderem Interesse, da der Gitterparameter des Materials flexibel durch Variation des Mischungsverhältnisses  $x$  eingestellt werden kann. So können bei Heteroepitaxie Legierungsschichten gitterangepaßt an des Substrat abgeschieden werden. Beispielsweise ist bei einer Schwefelkonzentration von 6% der  $ZnS_xSe_{1-x}$ -Legierung das Material dem Gitter von GaAs angepaßt [heu91]. Dadurch ist die entsprechende Heterostruktur verspannungsfrei.

Weiterhin kann durch eine entsprechende Kompositionszusammensetzung flexibel die Bandlücke oder der Brechungsindex bei Halbleiterlegierungen optimal eingestellt werden. So wird z.B. in Halbleiterlaserstrukturen ein optisches Confinement erreicht, das Licht in einer optisch aktiven Schicht führt [pan75;Kap. 10-B]. Andererseits können in einem System aus Schichten mit unterschiedlichen Bandlücken Ladungsträger in der optisch aktiven Schicht (Quantentopf) gesammelt werden und die Laserausbeute erhöht werden [pan75;Kap. 10-B].

An dieser Stelle soll weniger auf die technologischen Eigenschaften der Legierungen eingegangen werden. Vielmehr sollen hier die phononischen Eigenschaften der Legierungen und damit verbunden die Charakterisierungsmöglichkeit von Legierung und deren physikalischen Eigenschaften bzgl. Raman-Spektroskopie beschrieben werden.

In den vorangegangenen Kapiteln sind prinzipiell die Raman-Streuung und einige Effekte, die die Linienform der Raman-Spektren festlegen, beschrieben worden. Des weiteren besteht auch die Möglichkeit, mittels Raman-Spektroskopie die chemische Zusammensetzung von Materialien mit Hilfe von Frequenzen charakteristischer Raman-Moden und deren Linienform zu bestimmen. Dazu kann das *Modified Random-Element-Isodisplacement* (MREI)-Modell [cha68] herangezogen werden. Dieses Modell ermöglicht es, die Phononfrequenzen in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung aus den Bewegungsgleichungen der Atome zu bestimmen. Dabei wird gemäß der Zusammensetzung die statistische Verteilung der Nachbaratome um die schwingenden Atome (A, B und C) ausgewertet. Wird z.B. ein Atom des Typs A mehr von Atomen des Typs B als des Typs C umgeben, treten andere Kräfte für A auf, als im umgekehrten Fall. So variiert die Eigenfrequenz von A mit der unterschiedlichen Verteilung von nächsten Nachbarn um A. In dem Modell können so die Raman-Moden der jeweiligen binären Materialien sukzessive ineinander überführt werden. Die Stärke des Modells liegt darin, daß es alleine mit den physikalischen Größen, die den binären Halbleiter beschreiben, berechnet werden kann. Das Ein- und Zwei-Moden-Verhalten ternärer Kristalle als Konsequenz dessen wird dabei kurz angerissen. Des weiteren können die Linienform der Raman-Moden und deren HWB unter analoger Anwendung des SCM, wie von Hayashi *et al.* [hay91] vorgeschlagen, charakterisiert werden.

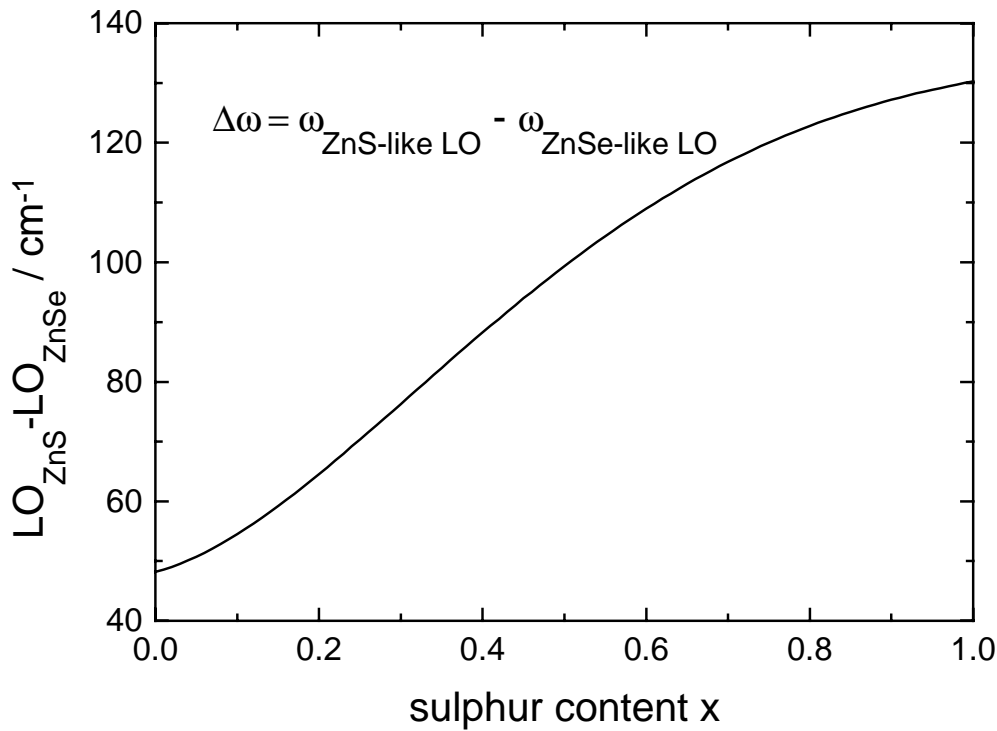
<sup>1</sup> Die Großbuchstaben A, B und C stehen hier für Elemente wie z.B. Zn, Se und S der entsprechenden Legierung.



Empirisch können zwei Arten von ternären Legierungshalbleitern unterschieden werden – Legierungen mit Ein-Moden- und Zwei-Moden-Verhalten. Dabei bedeutet Ein-Moden-Verhalten, daß die erlaubten optischen Phononmoden kontinuierlich und annähernd linear in Abhängigkeit von der Konzentration  $x$  zwischen den Phononfrequenzen der binären Materialien variieren. Bei Legierungen mit Zwei-Moden-Verhalten hingegen werden zwei separate Moden beobachtet, die in der Nähe der ursprünglichen Phononfrequenzen beider binärer Materialien liegen. So existieren z.B. bei einer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Legierung eine ZnSe-ähnliche (*englisch* ZnSe-like) und eine ZnS-ähnliche (*englisch* ZnS-like) LO-Mode, die den Schwingungen benachbarter Atome Zn-Se bzw. Zn-S entspricht und den ursprünglichen Moden der binären Materialien sehr nahe kommen. Diese Legierungseigenschaften kann anschaulich dadurch erklärt werden, daß die Reststrahlenbanden der binären Materialien bei Ein-Moden-Typ stark überlappen, dagegen bei Zwei-Moden-Systemen deutlich von einander getrennt sind [cha68]. Die niederenergetische und hochenergetische Kanten der Reststrahlenbande sind dabei die charakteristischen Schwingungsenergien der TO- bzw. LO-Mode [iba88;Kap. 11.6].

Im MREI-Modell gehen Chang und Mitra [cha68] von einer mittleren statistischen Atomverteilung im ternären Kristallgitter aus, so daß in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  jedes Atom ein bestimmtes Konglomerat von direkten und nächsten Nachbarn hat. Dies bedeutet für eine Legierung  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$  mit Zinkblende-Gitter, daß das Atom A von  $4x$  Ionen des Typs B und  $4(1-x)$  des Typs C umgeben ist. Des weiteren haben die beiden Ionen B und C je genau  $12x$  B-Ionen bzw.  $12(1-x)$  C-Ionen als nächste Nachbarn. Somit ist die statistische Verteilung der Nachbaratome durch die  $x$ -Abhängigkeit festgelegt. Ein gekoppeltes Gleichungssystem kann für die Bewegung der einzelnen Atome aufgestellt werden. Ausgehend von gleicher Phase und Amplitude der Schwingungen für Atome gleichen Typs (isodisplacement) reduziert sich die Bewegungsgleichung nur noch auf die relative Bewegung der Atome unterschiedlicher Spezies (Schwingungen der Untergitter der jeweiligen Atomtypen). Bedingt durch die Verteilung der Nachbaratome um ein Atom eines Untergitters sind sowohl ihre Bewegungsgleichungen als auch die jeweiligen Federkonstanten (Wechselwirkung zwischen Atomen unterschiedlicher Art) von der Legierungszusammensetzung  $x$  abhängig. Für die Federkonstanten wird ein linearer Zusammenhang in der Form

$$F_{AB}(x) = (1 - \theta x) F_{AB}^0 \quad (30)$$



**Abb. 2.1.9:** Differenz zwischen ZnS- und ZnSe-ähnliche LO-Mode des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  berechnet nach dem MREI-Modell [hay91].

angenommen, wobei  $F_{AB}(x)$  die Kraftkonstante zwischen den Atomen A und B im Legierungskristall und  $F_{AB}^0$  im binären Kristall beschreibt.  $\theta$  ist eine empirische Konstante, die mittels der Eigenmoden der binären Kristalle bestimmt werden kann [che66]. Das Eigenwertproblem der Bewegungsgleichungen läßt sich somit alleine durch die Kenntnis physikalischer Größen der binären Kristalle lösen. Die Phononfrequenzen der entsprechenden TO-Moden des Legierungskristalls sind ein unmittelbares Ergebnis dessen. Die LO-Moden des Legierungsmaterials können ebenfalls berechnet werden, wenn man die zusätzliche Polarisation, die durch das LO-Phonon hervorgerufen wird, berücksichtigt. Das MREI-Modell liefert daher die absoluten Frequenzen aller Phononmoden in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung  $x$ .

Bei Legierungen mit Zwei-Moden-Verhalten ist es für die Bestimmung der Konzentration  $x$  nützlich, die Differenz zwischen den beiden paarweise auftretenden LO-Moden zu bilden. Zusätzliche Auswirkungen wie z.B. Verspannung des Kristalls, die die absolute Frequenz eines Phonons ebenso ändert (siehe Kap. 2.1.2(ii)), können diesbezüglich vernachlässigt werden. Werden die Frequenzen in erster Näherung um den gleichen Betrag gegenüber den Moden des unbeeinflussten (z.B. unverspannten) Kristalls verschoben, ist die besagte Differenz nur noch von der Legierungszusammensetzung  $x$  abhängig. In Abb. 2.1.9 ist diese Differenz zwischen den entsprechenden LO-Moden des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  mit steigender Konzentration  $x$  wiedergegeben. Die Daten sind aus den Absolutwerten für die Frequenzen

der ZnSe- und ZnS-ähnliche Mode, die gemäß dem MREI-Modell von Hayashi *et al.* [hay91] bestimmt wurden, ermittelt worden.

Neben den Phononfrequenzen für Legierungen  $AB_{1-x}C_x$  läßt sich aus dem MREI-Modell eine hilfreiche Bedingungen ableiten, die es zusätzlich ermöglicht, zwischen Ein- oder Zwei-Moden-Verhalten zu unterscheiden. Als Kriterium für das Zwei-Moden-Verhalten muß folgende Beziehung zwischen den Massen der beteiligten Atome erfüllt sein [cha68]:

$$m_B < \mu_{AC} < m_A, m_C \quad \text{und} \quad m_C > \mu_{AB} \quad (31)$$

Es besagt, daß ein Zwei-Moden-Verhalten nur vorliegt, wenn die Atommasse der beigemischten Komponente im Kristall kleiner ist als die reduzierte Masse  $\mu$  der beiden anderen Komponenten. Die Ungleichungen (31) sind eine zwingende Folge aus den Lösungen der Bewegungsgleichungen des MREI-Modells unter Berücksichtigung der Randbedingungen  $x=0$  und  $x=1$ . Neben den optischen Moden der binären Kristalle müssen nämlich dabei die Lösungen auch den sogenannten lokalen Moden und Gap-Moden entsprechen. Beide letztgenannten Moden treten in binären Materialien als Schwingungen von Verunreinigungen, die in sehr geringer Konzentration vorliegen, auf (also hier z.B. S-Atome in ZnSe-Kristallen). Lokale Moden liegen über dem optischen Band des Wirtskristalls und Gap-Moden liegen unter dem optischen Band [maz56]. Das Kriterium zeigt deutlich für  $ZnS_xSe_{1-x}$ , daß diese Legierung ein Zwei-Moden-Verhalten besitzen muß ( $m_S = 32 < \mu_{ZnSe} = 35.8$  und  $m_{Se} = 79 > \mu_{ZnS} = 21.5$ ). Hingegen hat  $In_xGa_{1-x}N$  ein Ein-Moden-Verhalten ( $m_{Ga} = 69.7 > \mu_{InN} = 12.5$  und  $m_{In} = 114.8 > \mu_{GaN} = 11.7$ ), da die Ungleichungen (31) nicht gültig sind.

Neuere Ergebnisse haben gezeigt, daß das MREI-Modell ebenso auf unverspannte Schichten von  $ZnS_xSe_{1-x}$  / GaAs-Heterostrukturen direkt angewendet werden [hay91]. In dieser Arbeit wurde auch die HWB und die Linienform der Raman-Moden genauer analysiert. Es wurde eine starke Asymmetrie der Raman-Moden sowohl für die ZnSe- als auch für die ZnS-ähnliche Mode gefunden. Hayashi *et al.* konnten zeigen, daß diese Asymmetrie mit dem schon unter Kap. 2.1.2 aufgezeigten *Spatial-Correlation*-Modell beschrieben werden kann. Die Idee der Autoren war es, die  $ZnS_xSe_{1-x}$ -Legierung als eine Zusammensetzung aus ZnSe- und ZnS-Clustern zu betrachten; also für  $x \rightarrow 0$  ZnS-Cluster in einer ZnSe-Matrix bzw. für  $x \rightarrow 1$  ZnSe-Cluster in einer ZnS-Matrix. Die Phononen der ZnS- bzw. ZnSe-ähnlichen Moden sind so auf „ihre Cluster“ eingeschränkt. D.h. die freie Propagation eines ZnS-Phonons im entsprechenden Cluster wird durch die Existenz eines Se-Atoms aus dem benachbarten ZnSe-Cluster gestört und die ( $\vec{q} = 0$ )-Auswahlregel der Raman-Streuung ist dadurch nicht mehr zwingend. Bei Aufhebung dieser Auswahlregel kann gemäß SCM die Linienform der Raman-Moden alleine durch die Kenntnis der  $\vec{q}$ -abhängigen Dispersion  $\omega(\vec{q})$  und der Korrelationslänge  $L$  ausgewertet werden (vgl. Kap. 2.1.2). Die Korrelations-

länge  $L$  entspricht dem durchschnittlichen Clusterdurchmesser. Für die Dispersionsrelation  $\omega(\vec{q})$  genügt es, die entsprechende Phonondispersion der binären Kristalle zu verwenden. Wenn der molare Gehalt  $x$  in einer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Legierung steigt, nimmt die Clustergröße des ZnS zu und gleichzeitig nimmt sie für ZnSe ab. Dementsprechend sind die Korrelationslängen sowohl für die ZnSe- als auch der ZnS-ähnlichen Mode durch den Schwefelgehalt festgelegt. Dieses Modell beschreibt die experimentell ermittelte Asymmetrie und HWB der ZnSe-ähnlichen LO-Mode für kleine  $x$  bzw. der ZnS-ähnlichen LO-Mode für große  $x$  sehr gut. Experimentell finden Hayashi *et al.* in Abhängigkeit von  $x$  ein Maximum für die HWB der ZnS-ähnlichen LO-Mode bei  $x \sim 0.16$ . Die maximale Asymmetrie ( $\Gamma_{\text{low}}/\Gamma_{\text{high}}$ ) dieser Mode liegt bei  $x \sim 0.2$ . Gemäß SCM müßte HWB und Asymmetrie dieser Moden für  $x \rightarrow 0$  gegen unendlich streben. Die Autoren liefern jedoch keine Erklärung für diese Diskrepanz.

### 2.1.4 Resonante Raman-Streuung

Der Raman-Streuprozess muß nicht zwingend über reale Zustände des zu untersuchenden Materials ablaufen. Jedoch soll hier vertieft der Raman-Streuprozess in der Nähe von realen Bandzuständen diskutiert werden. Da in diesem Fall diskrete elektronische Übergänge angeregt werden, über die die Wechselwirkung mit den Phononen stattfindet, tritt eine resonante Verstärkung des Raman-Signals auf.

Dieser Resonanzeffekt ist von besonderer Bedeutung für die später durchgeführten *in situ*-Experimente. Um Informationen über den Wachstumsstart auch von dünnsten Schichten (~10nm) erhalten zu können, nutzt man diesen Resonanzeffekt aus. Der Nachteil, das solche Schichten ein sehr geringes Streuvolumen besitzen, kann dadurch ausgeglichen werden. Durch die Resonanz kann das Raman-Signal um einige Größenordnungen gegenüber dem nicht-resonanten Fall verstärkt werden. Die hierfür benötigten Resonanzbedingungen insbesondere bei höheren Temperaturen im typischen Bereich der Depositionstemperatur sind für die hier untersuchten Materialien weitestgehend unbekannt. Daher werden im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 4.3) diese Resonanzeigenschaften von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Legierungen ( $x > 0$ ) vorgestellt. Diese Untersuchungen, die eigentlich nur als Voruntersuchungen zur Optimierung der Resonanzbedingungen der späteren Wachstumsexperimente gedacht waren, haben bei näherer Betrachtung interessante Zusammenhänge zwischen 1LO- und 2LO-Streuung gezeigt.

Wie schon in Kapitel 2.1.1 erklärt wurde, ergibt sich eine Resonanz gemäß Gleichung (6), falls entweder die einlaufende Lichtwelle oder die gestreute Lichtwelle die gleiche Energie besitzt wie ein realer elektronischer Zustand des Halbleiters. Da bei den Experimenten auch die 2LO-Phononstreuung betrachtet wird, wird hier noch die quantenmechanische Beschreibung dieses Raman-Streuprozesses nachgeholt [gar96]. Prinzipiell ist die Vorgehensweise zur Bestimmung der 2LO-Raman-Streuung ähnlich wie in Gleichung (6). Für die Obertöne muß jedoch die Art und Weise der Wechselwirkung der zwei Phononen genauer analysiert werden. Bei einer Elektron-Zwei-Phonon-Wechselwirkung ( $H_{E-L}$ ), d.h. beide Phononen werden bei einem einzigen elektronischen Übergang von  $|e\rangle$  zu  $|e'\rangle$  erzeugt bzw. vernichtet, erhält man genau die Beziehung wie in (6). Es ist hierbei nur zu beachten, daß dann  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm 2\hbar\Omega$  entspricht. Die beiden Resonanzfrequenzen (einlaufende und auslaufende Resonanz) müssen hiernach eine Differenz von  $2\hbar\Omega$  aufweisen. Wahrscheinlicher bei der Erzeugung von Obertönen ist aber auch hier eine Elektron-Ein-Phonon-Wechselwirkung. Die Phononen werden einzeln bei unterschiedlichen Übergängen generiert bzw. vernichtet, so daß drei Zustände  $|e\rangle$ ,  $|e'\rangle$  und  $|e''\rangle$  bei diesem Zwei-Phonon-Prozess involviert sind. Jeder einzelne Übergang kann zu einer Resonanz beitragen. In der

Literatur [lim88] wird der dominante Term aus Störungsrechnung 4. Ordnung  $\chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s)$  wie folgt angegeben:

$$\chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s) \propto \sum_{e,e',e''} \frac{\langle 0 | p_\alpha | e' \rangle \langle e' | H_{E-L} | e \rangle \langle e | H'_{E-L} | e \rangle \langle e | p_\beta | 0 \rangle}{(E_{e''} + 2\hbar\Omega - \hbar\omega_L)(E_{e'} + \hbar\Omega - \hbar\omega_L)(E_e - \hbar\omega_L)}. \quad (32)$$

Die Phononwechselwirkung mit den elektronischen Zuständen ist hier durch die Hamilton-Operatoren  $H_{E-L}$  bzw.  $H'_{E-L}$  festgelegt. Wie im Fall der Streuung eines einzelnen Phonons bezeichnet  $|0\rangle$  wieder den Grundzustand des Systems und  $p_{\alpha,\beta}$  geben wieder die Dipoloperatoren in Abhängigkeit ihrer Polarisation  $\alpha, \beta$  an. Zu erkennen ist im Vergleich mit Gleichung (6), daß der Nenner sowohl den Term  $(E_{e''} + 2\hbar\Omega - \hbar\omega_L)$  als auch  $(E_{e'} + \hbar\Omega - \hbar\omega_L)$  aufweist. Neben der einlaufenden Resonanz ( $E_e = \hbar\omega_L$ ) können zwei weitere Resonanzen auftreten resultierend aus der Energiebilanz mit den zwei Zuständen nach Erzeugung des ersten so wie nach Erzeugung des zweiten Phonons. Es ist bei (32) wieder nur der Stokes-Prozeß (die Erzeugung von Phononen) berücksichtigt worden. Hier können alle drei Faktoren des Nenners bei einem Summanden gleichzeitig gegen Null konvergieren, wenn sich die drei Energiezustände ( $E_{e''} \neq E_{e'} \neq E_e$ ) des Elektron-Loch-Paares genau um die Energie des Phonons  $\hbar\Omega$  unterscheiden. Dadurch wird dieser Summand dominant. Die weiteren 23 Summanden, die aufgrund der Permutation der Operatoren  $H_{E-L}$ ,  $H'_{E-L}$  und  $p_{\alpha,\beta}$  aus Störungsrechnung 4. Ordnung resultieren, können daher vernachlässigt werden.

Ergänzend sei hier noch die Impulsbilanz des 2-Phonon-Raman-Prozesses angegeben:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm (\vec{q}^{(1)} \pm \vec{q}^{(2)}). \quad (33)$$

Der Impuls der beiden beteiligten Phononen  $\vec{q}^{(1)}, \vec{q}^{(2)}$  wird somit berücksichtigt. Da Photonen nur einen geringen Impuls tragen ( $\vec{k}_{i,s} \approx 0$ ), sind  $\vec{q}^{(1)}$  und  $\vec{q}^{(2)}$  in entgegengesetzter Richtung ausgerichtet.

Wie aus den Gleichung (6) und (32) zu ersehen ist, ist es notwendig, die Resonanzbedingungen aus den möglichen realen elektronischen Zuständen abzuleiten. Gegebenenfalls müssen noch zusätzliche Streumechanismen (z.B. Streuungen an Störstellen) mit berücksichtigt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Problems für II-VI-Halbleiter findet man in der Dissertation von W. Limmer [lim88]. Dort wird der Raman-Wirkungsquerschnitt  $\frac{dS}{d\Omega}(\omega_i, \omega_s)$  für 1LO- und 2LO-Phononen berechnet und auf Resonanzen untersucht. Der Raman-Wirkungsquerschnitt ist wie folgt definiert [car82; Kap. 2.1.1ff.]:

$$\frac{dS}{d\Omega}(\omega_i, \omega_s) := \frac{dP_s(\omega_s)}{P_i(\omega_i)} \cdot \frac{1}{d\Omega \cdot L}. \quad (34)$$

Dabei ist  $dP(\omega)$  die abgestrahlte Leistung in den Raumwinkel  $d\Omega$ ,  $P_L$  die gesamte eingestrahlte Leistung und  $L$  die Streulänge im Kristall. Zwischen Raman-Wirkungsquerschnitt und Übergangsmatrixelement besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{2\pi\omega_s}{\hbar\omega_i} \cdot \frac{n(\omega_i)}{c} \cdot \frac{1}{d\Omega} \cdot \sum_f |W_{fi}|^2 \cdot \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_f) \quad (35)$$

$$\text{mit } W_{fi} \propto \chi_{\alpha,\beta}(\omega_i, \omega_s).$$

Hier ist  $n(\omega_i)$  der Brechungsindex des Kristalls in Abhängigkeit der eingestrahlten Lichtfrequenz  $\omega_i$  und  $c$  ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Dabei wird das Übergangsmatrixelement  $W_{fi}$  über alle möglichen Endzustände  $f$  summiert.  $\delta(a-b)$  stellt das Kronecker-Delta dar und beschreibt die Energieerhaltung.

In der oben genannten Arbeit von W. Limmer werden im wesentlichen zwei Streumechanismen betrachtet: (a) intrinsische Streuung und (b) stöstelleninduzierte Streuung. Unter intrinsischer Streuung versteht man die Raman-Streuung durch das Deformationspotential oder durch die Fröhlich-Wechselwirkung, wie sie hier allgemein unter Kapitel 2.1.1 behandelt wurde. Die stöstelleninduzierte Streuung hingegen beschreibt einen Prozeß, bei dem neben der inelastischen Streuung noch eine weitere elastische Streuung des erzeugten Elektron-Loch-Paares an einer Störstelle hinzukommt. Im letzteren Fall wird zwar nicht die Energiebilanz des Streuprozesses durch die Störstellen beeinflusst, aber durch die zusätzliche Wechselwirkung mit einem weiteren Streupartner hat man bei der Impulsbilanz  $\vec{q}$ -Beiträge aus der gesamten BZ. Bei der 2LO-Streuung spielt der stöstelleninduzierte Mechanismus keine besondere Rolle mehr, da alleine aufgrund der Impulsverteilung der zwei Phononen (Gleichung 33) untereinander schon Phononen aus der gesamten BZ beteiligt sein können [lim88]. Wesentliche Beiträge zur Raman-Streuung erhält man dann für den stöstelleninduzierten Streuprozess bei einlaufender und auslaufender Resonanz resultierend aus Limmer's Simulationen. D.h. ein resonanter Beitrag existiert, wenn entweder für die einlaufende Lichtwelle ( $\hbar\omega_i$ ) die Energie gleich der fundamentalen Bandlücke ( $E_0$ ) des Kristall gewählt wird, oder die auslaufende Lichtwelle ( $\hbar\omega_s$ ) dieser Energie entspricht. Die auslaufende Resonanz weist bei der 1LO stöstelleninduzierten Streuung einen größeren Wirkungsquerschnitt auf als die einlaufende.

Limmer findet nicht in jedem Fall scharfe Resonanzmaxima, sondern die Resonanz kann sich insbesondere bei der intrinsischen Streuung auch zwischen den zwei charakteristischen Energien verteilen. Bei entsprechenden Simulationen wurden nur unkorrelierte Elektron-Loch-Paare betrachtet, d.h. daß keine exzitonischen Zustände<sup>1</sup> in Betracht gezogen wurden. W. Limmer hat statt dessen für seine Simulationen noch eine Verbreiterung der Bandlücke als einen empirischen Parameter  $\eta$  mit in die Berechnungen einbezogen. Hier zeigt sich für ZnSe,

<sup>1</sup> Exzitonen sind Elektron-Loch-Paare, die durch ihre Coulomb-Wechselwirkung korreliert sind und ein wasserstoffähnlichen Komplex bilden. Hierdurch liegen ihre Zustände um den Betrag ihrer Bindungsenergie reduziert unterhalb der Leitungsbandkante. Näheres hierzu findet man z.B. in [pan75].

daß sowohl bei Fröhlich- als auch Deformationspotential-Wechselwirkung der Streuquerschnitt für die intrinsische LO-Streuung bei  $E_0$  ansteigt und dann bei  $E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  wieder abnimmt. Das Maximum liegt genau zwischen  $E_0$  und  $E_0 + \hbar\Omega_{LO}$ . Erst bei sehr kleinen Bandlückenverbreiterungen ( $\eta \approx 1$  meV) – also scharfen Zuständen an der Bandkante – wird der Resonanzverlauf zugunsten der auslaufenden Resonanz  $E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  verschoben, wobei kein deutliches Maximum sondern nur eine asymmetrische Entwicklung des Resonanzquerschnitts zwischen  $E_0$  und  $E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  zurückbleibt. Die Verschiebung zur auslaufenden Resonanz ist bei der Fröhlich-Wechselwirkung wesentlich deutlicher.

Bei der störstelleninduzierten Streuung hingegen ist einlaufende und auslaufende Resonanz deutlich getrennt. Auch bei der Wahl einer Bandlückenverbreiterung  $\eta > 1$  meV sind zwei deutlich getrennte Maxima des Wirkungsquerschnitts bei diesen Simulationen zu erkennen. Für die Deformationspotential-Wechselwirkung liegen die beiden Maxima um etwas mehr als  $\hbar\Omega_{LO}$  auseinander. Bei Fröhlich-Wechselwirkung ist der Abstand genau  $\hbar\Omega_{LO}$ . Erst mit größer werdender Bandlückenverbreiterung ( $\eta \approx 8$  meV) hat der Betrag des Wirkungsquerschnitts bei auslaufender Resonanz gegenüber der einlaufenden Resonanz stark abgenommen, bleibt aber dennoch dominant. Die beiden Maxima können jedoch nicht mehr scharf getrennt werden.

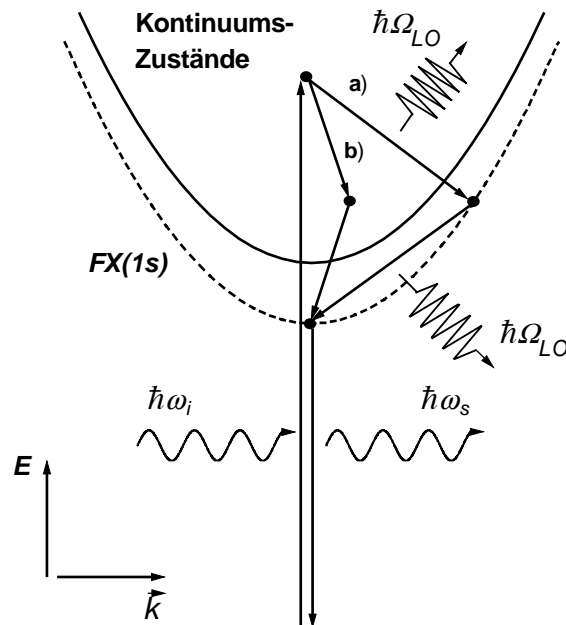
Für die 2LO-Streuung hingegen besitzt der Wirkungsquerschnitt für die einlaufende Resonanz bei  $E_0$  zwar noch einen geringen Betrag, aber das Resonanzverhalten wird deutlich durch die auslaufende Resonanz dominiert. Dies ist auch der Fall bei größeren Verbreiterungsparametern  $\eta$  und die maximale Resonanz befindet sich gemäß der Simulation genau bei  $E_0 + 2\hbar\Omega_{LO}$ . Zur niederenergetischen Seite ist eine Asymmetrie des Verlaufes des Wirkungsquerschnitts bedingt durch die Resonanzbeiträge von  $E_0$  und  $E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  zu beobachten. Aus diesen detaillierten Berechnungen von Limmer läßt sich hier schon ableiten, daß zwischen den Resonanzmaxima für LO- und 2LO-Streuung nicht immer eine Energiedifferenz von  $\hbar\Omega_{LO}$  vorliegen muß.

Weiterhin zeigt ein Vergleich mit konventionell gemessenen Resonanzverläufen für ZnSe-Einkristallen [lim88], daß bei Anregung des Kristalls unterhalb der fundamentalen Bandlücke  $E_0$  die Resonanzkurve durch das intrinsische Verhalten geprägt ist. Dies gilt sowohl für die Deformationspotential- als auch für die Fröhlich-Wechselwirkung. Oberhalb der Bandlücke kann das Resonanzverhalten nach Limmer [lim88] nur durch die störstelleninduzierte Streuung beschrieben werden. Eine gute Anpassung wird hier für die Fröhlich-Wechselwirkung erzielt.

Bis hierher wurde die Korrelation zwischen Elektronen und Löchern unter Berücksichtigung exzitonicer Bindungszustände unterhalb des Leitungsbandes nicht in Betracht gezogen. In neueren Arbeiten finden diese exzitonicen Zustände Eingang in die Modellrechnungen für resonante 1LO- [can89] und 2LO-Streuung [gar94], ohne aber konkret



eine störstelleninduzierte Streuung zu berücksichtigen. Diese Modelle wurden in weiteren Arbeiten auch auf Resonanzmessungen an II-VI-Halbleitern angewendet [lim90,gar96]. Hier konnte für den Fall der Fröhlich-Wechselwirkung gezeigt werden, daß die Energieabhängigkeit des Raman-Wirkungsquerschnitts im Bereich der Resonanz bei ZnSe-Einkristallen durch die exzitonenischen Zustände besser als durch das oben dargestellte Modell beschrieben werden kann. In Abb. 2.1.10 ist eine anschauliche Darstellung, wie ein resonanter Raman-Prozeß über exzitonenische Zustände im Bänderschema abläuft. Dabei ist zu beachten, daß Exzitonen sowohl diskrete als auch kontinuierliche Zustände besitzen. Hierbei ist es von Interesse, welche Zustände den größten Beitrag zur resonanten Streuung liefern. Modellrechnungen [gar94] zeigen z.B. für die resonante 2LO-Streuung, daß ein Übergang von einem kontinuierlichen Zustand (c) über zwei diskrete Exzitonzustände (d) den Resonanzprozeß dominieren.



**Abb. 2.1.10:** Resonante Raman-Streuprozesse unter Beteiligung von Exzitonen dargestellt im Bändermodell nach [lim88]. Mögliche 2-Phononen-Streuung: a) Kontinuum  $\rightarrow$  diskret  $\rightarrow$  diskret ( $c \rightarrow d \rightarrow d$ ), b) Kontinuum  $\rightarrow$  Kontinuum  $\rightarrow$  diskret ( $c \rightarrow c \rightarrow d$ ).

In Abb. 2.1.10 stellt die parabelförmige durchgezogene Linie die Leitungsbandkante dar. Oberhalb von ihr existieren Kontinuumszustände der Exzitonen. Die gestrichelte Linie zeigt den 1s-Grundzustand des freien Exzitons (FX). Zwischen diesem Zustand und der Bandkante existieren weitere diskrete Anregungszustände des FX. Mit der Anregungsenergie  $\hbar\omega_i$  wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, so daß das Exziton in einen Kontinuumszustand angeregt wird. Bei Rekombination des Elektron-Loch-Paares wird Licht der Energie  $\hbar\omega_s$  abgestrahlt.

Nach Simulationsrechnungen zeigt der Prozeß a) das stärkste Resonanzverhalten aller möglichen exzitonischen Raman-Streuprozesse ( $c \rightarrow c \rightarrow d$ ).

Auch bei dem exzitonischen Modell werden wieder zwei charakteristische Resonanzmaxima für die einlaufende bzw. auslaufende Resonanz gefunden. Die Maxima des Wirkungsquerschnitts werden hier einerseits den  $1s$ -Zuständen der Exzitonen ( $E_{1s}$ ) und andererseits entsprechend der auslaufenden Resonanz für LO- bzw. 2LO-Streuung den Energien  $E_{1s} + \hbar\Omega_{LO}$  oder  $E_{1s} + 2\hbar\Omega_{LO}$  zugeordnet. Im Fall der Fröhlich-Wechselwirkung stimmen Theorie und Experiment dahingehend überein, daß auch hier die auslaufende Resonanz dominant gegenüber der einlaufenden Resonanz ist. Hingegen ist eine Diskrepanz für die 1LO-Deformationspotential-Streuung auch für das exzitonische Modell beobachtet worden [lim90]. Eine Streukonfiguration, die nur DP-Streuung erlaubt, zeigt eine deutliche auslaufende Resonanz im Gegensatz zur berechneten Dominanz der einlaufenden Resonanz. Die Resonanz der erlaubten TO-Phononstreuung in entsprechender Streukonfiguration wird dagegen von diesem Modell gut wiedergegeben.

Eine Verletzung der Auswahlregeln für LO-Phononen in symmetrieverbotener Streukonfiguration wurde beobachtet [lim90]. Vermutlich ist dieses auf eine zusätzliche Wechselwirkung während des Streuprozesses mit Polaritonen<sup>1</sup> zurückzuführen. Diese Wechselwirkung existiert nur für LO-Phononen und tritt bei TO-Phononen nicht auf. Die bei der Anregung erzeugten Polaritonen können an Störstellen gestreut werden, wobei hier die Phasenkohärenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Streuprozesses verloren geht. Das Streulicht ist sodann isotrop und es gelten nicht mehr die bekannten Auswahlregeln der Raman-Streuung. Dennoch wird das Resonanzverhalten der dabei auftretenden „verbotenen“ LO-Phononen nicht durch die Polaritonen verändert und entspricht genau der berechneten Resonanz gemäß dem DP-Potential [lim90]. Wie das Beispiel der Polariton-Wechselwirkung zeigt, bewirkt ein Verlust der Phasenkohärenz mehr eine Veränderung der Auswahlregeln als eine Modifikation des Resonanzverhaltens der Raman-Streuung.

Im Zusammenhang mit der RRS wird häufig die phononinduzierte Lumineszenz oder auch heiße Lumineszenz (HL) diskutiert [kle73,she74,ami75,sol75,hiz78]. HL ist ein optischer Prozeß mit Phononwechselwirkung, der gleichzeitig mit der RRS auftreten kann. Diese entsteht im Gegensatz zur RRS, die ein instantaner Prozeß ist, durch einen verzögerten strahlenden Zerfall aus Zwischenzuständen unter Erzeugung oder Vernichtung von Phononen. Die Zwischenzustände sind durch Pumpen eines Anregungsfeldes (einfallendes Licht) stark mit Ladungsträgern bevölkert [she74]. Die Ladungsträger besitzen einen erheblichen Anteil an kinetischer Energie. Durch den Aufenthalt der Ladungsträger im Zwischenzustand verliert das reemittierte Licht die Phasenbeziehung zum eingestrahnten Licht. Hingegen hat die RRS eine "Phasen-Erinnerung" an die Anregung [hiz78]. Prinzipiell haben HL und RRS unterschiedliche Linienform, die sich häufig schwer unterscheiden lassen. Zeitaufgelöste

---

<sup>1</sup> Polaritonen sind Quasiteilchen, die mit Photonen gekoppelte Exzitonen darstellen (vgl. [wei82;Kap.7]).

Spektroskopie eignet sich am besten zur Unterscheidung von RRS und HL [meh97]. Nicht zeitaufgelöste optische Spektren weisen bei HL in der Regel eine größere Linienbreite auf [kle73]. So z.B. wurde HL bei Anregung von CdS unterhalb der Bandkante festgestellt [kle73 und Ref. hierin]. Die Lichtabsorption in einen resonanten Zustand erfolgt dort unter simultaner Absorption von einem oder mehreren LO-Phononen. Das abgestrahlte Licht hingegen wird durch die Emission der zuvor absorbierten Phononen zuzüglich eines weiteren LO-Phonons begleitet. So besteht zwischen Anregungs- und Streulicht eine Energiedifferenz von  $\hbar\Omega_{\text{LO}}$  und insgesamt hat die Mode eine Erscheinungsform eines Ein-Phonon-Raman-Prozesses. Jedoch ist diese Mode um das  $n$ -fache ( $n$ : Anzahl der beteiligten Phononen) breiter als beim RRS-Prozeß. Der Effekt der verbreiterten Raman-Mode wurde auch in Spektren von ZnSe bei Temperaturen größer RT beobachtet. D. Drews [dre94], der resonante Anregung zum Raman-Monitoring des Wachstums von ZnSe benutzte, stellte fest, daß die Linienform der resonanten Mode in Raman-Spektren nur optimal unter gleichzeitiger Verwendung von zwei unterschiedlich breiten Lorentz-Funktionen dargestellt werden kann. Die Maxima der beiden Lorentz-Kurven liegen bei der gleichen Frequenz. Die gesamte Linienform kann daher eine Überlagerung von RRS und phononassistierter Lumineszenz sein [dre94; Kap. 4.2.2.3].

In den oben behandelten Beispielen wurden zur Bestimmung des Raman-Wirkungsquerschnitts konventionelle Resonanzexperimente verwendet. Üblicherweise werden hierfür die zu untersuchenden Proben auf tiefe Temperaturen abgekühlt (z.B. bei Limmer *et al.* [lim90] 115K). Mittels durchstimmbarer Farbstofflaser und/oder der Nutzung der vielfältigen Laserlinien üblicher Ionen-Laser wie  $\text{Ar}^+$ - und  $\text{Kr}^+$ -Laser werden die Proben unter gleichbleibender Streukonfiguration mit unterschiedlichen Energien angeregt und die Raman-Spektren aufgezeichnet. Die Intensität der zu analysierenden Raman-Moden oder genauer die integrale Fläche unter diesen Moden werden in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Die Werte werden dann noch mit dem entsprechenden frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten und Brechungsindex korrigiert.

In dieser Arbeit wurde ein etwas anderes Verfahren verwendet, da kein durchstimmbarer Farbstofflaser zur Verfügung stand und für die breitbandigen Halbleiter nur einige wenige Linien der verwendeten Laser den resonanten Anregungsbereich abdecken. Daher wurde hier mit einer konstanten Anregungsenergie bei geringer Leistung ( $\leq 20$  mW) gearbeitet, zudem wurde die Probertemperatur kontinuierlich erhöht. Hierdurch wird die Bandlücke der Halbleiter kontinuierlich verkleinert. Der durchlaufene Temperaturbereich reichte von RT bis zu Temperaturen, die oberhalb der typischen Wachstumstemperaturen der Halbleitermaterialien lagen. Es wurden so Raman-Spektren aufgezeichnet, wobei die Proben sowohl weit unterhalb ihrer Bandlücke aber dann bei erhöhter Temperatur auch oberhalb ihrer Lücke angeregt wurden. So kann ebenfalls der gesamte Resonanzbereich nur mit einer zur Verfügung stehenden Anregungslaserlinie abgedeckt werden. Für die Resonanzkurve wird die Streuintensität der zu untersuchenden Mode über der Temperatur aufgetragen. Bei dieser Methode muß jedoch bei der Streuintensität die Temperaturabhängigkeit aufgrund der Bose-

Statistik berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.1.2). Die Temperatur geht hier durch den Bose-Einstein-Faktor in die Raman-Streuintensität ein. Daher wird jeder einzelne Meßpunkt einer Resonanzkurve dahingehend korrigiert bzw. durch diesen Faktor dividiert. So wird eine Vergleichbarkeit der Streuintensitäten zwischen Meßpunkten unterschiedlicher Temperatur erreicht.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß diese korrigierten Resonanzkurven noch nicht den exakten Raman-Streuquerschnitt widerspiegeln. Hierzu muß die genaue Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Absorption und des Brechungsindex der Proben bekannt sein und berücksichtigt werden. Im Einzelfall wird darauf unter Berücksichtigung der speziellen experimentellen Bedingungen später bei der Auswertung der Meßdaten eingegangen.

Diese im weiteren temperaturinduzierte Resonanz genannte Methode kann nun auch genutzt werden, um Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke und der bandkanten nahe Zustände bei höheren Temperaturen zu machen. Hierzu wurde mit mehreren Laseranregungsenergien die temperaturinduzierte Resonanz an  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  durchgeführt und in Kap. 4.3 dargestellt. Bedingt durch den unterschiedlich energetischen Abstand zwischen Anregungsenergie und Bandkante bei RT werden zwangsläufig die Resonanzmaxima bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie erreicht. Aus dem Vorangegangenen ist ersichtlich, daß dieser Zusammenhang die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke widerspiegeln muß. Im anschließenden Kapitel wird zunächst qualitativ auf die prinzipiellen Eigenschaften dieser Abhängigkeit eingegangen und für relevante Materialien angegeben.

### 2.1.5 Abhängigkeit der Halbleiterbandlücke von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur

Das letzte Kapitel erläuterte, daß eine optische Anregung mit einer Energie in der Größenordnung der Bandlücke eines Halbleiters dafür verantwortlich ist, daß resonante Raman-Prozesse stattfinden können. Nun soll näher auf die relevanten Parameter eingegangen werden, die die Bandlücke und deren Energie bestimmt.

Die Energielücke in Kristallen und Halbleitern ist eine Folge der Elektronenzustände in einem periodischen Gitterpotential, das durch die Atomrümpfe hervorgerufen wird [z.B. kuz89, Kap. 2.3]. Als Konsequenz der Periodizität besteht nicht mehr ein Kontinuum von Energiezuständen wie bei frei beweglichen Elektronen, sondern für bestimmte Wellenvektoren  $\vec{k}_{BZ}$  des Elektrons tritt eine Entartungsaufhebung der Energiezustände auf. Die Energiedifferenz dieser Zustände an einem kritischen Punkt  $\vec{k}_{BZ}$  in der BZ wird dann als Energielücke  $E_g$  bzw. Gap bezeichnet. Durch die Entartungsaufhebung entstehen sogenannte Bänder (Bändermodell). Das oberste im Grundzustand völlig mit Elektronen gefüllte Band wird als Valenzband (VB) und das darüberliegende leere Band wird als Leitungsband (CB) bezeichnet.

Da das periodische Gitterpotential von den Atomrümpfen bestimmt wird, ist die Bandlücke eines Halbleiters eine materialspezifische Größe. Insbesondere für Halbleiterlegierungen kann daher  $E_g$  aufgrund der Legierungszusammensetzung in gewissen Grenzen variiert werden. Ebenfalls ist leicht verständlich, daß eine Temperaturabhängigkeit der Bandlücke existieren muß, da alleine durch die thermische Ausdehnung das periodische Gitterpotential verändert wird.

Für die meisten Halbleiterlegierungen  $AB_xC_{1-x}$  ist empirisch ein quadratischer Zusammenhang zwischen Bandlücke und Konzentration  $x$  gefunden worden (z.B. [van70,ber86]):

$$E_g(x) = E_g^{AC}x + E_g^{AB}(1-x) - b(1-x)x \quad \text{mit} \quad b \geq 0 \quad (36)$$

Hierbei sind  $E_g^{AB,AC}$  die Bandlücken der reinen binären Materialien AB bzw. AC. Für  $x=0$  (bzw.  $x=1$ ) geht Gleichung (36) stetig in das entsprechende Gap von AB bzw. AC über.  $b$  ist ein empirischer Parameter, dessen Größe die Abweichung von einer rein linearen Abhängigkeit angibt. Er wird auch *Bowing Parameter* genannt. Diese Werte können wiederum selber temperaturabhängig sein. Sie werden häufig durch optische Methoden wie Absorptionsspektroskopie und Photolumineszenz (PL) bestimmt.

Im Folgenden werden einige Angaben speziell zu den Halbleiterlegierungen  $ZnS_xSe_{1-x}$  gemacht. Obwohl man in der Literatur unterschiedliche Werte des Bowing Parameter für

$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  findet (0 und 0.65 eV bei RT), hat eine detaillierte PL-Untersuchung [new89] bei verschiedenen Temperaturen  $b = (0.61 \pm 0.05)$  eV für 300K bzw.  $b = (0.67 \pm 0.04)$  eV für 6K ergeben. Bei tiefen Temperaturen sind exzitonische Übergänge in der PL gegenüber Band-Band-Übergängen dominierend, so daß zur Bestimmung des optischen Übergangs  $E_g$  um die Bindungsenergie des freien Exzitons  $E_x$  und des Donator gebundenen Komplexes  $E_{DX}$  reduziert werden muß (z.B.  $E^{\text{ZnSe}}(6K) = E_g^{\text{ZnSe}} - E_x - E_{DX}$  [new89]). Diese Übergänge folgen der gleichen Temperaturabhängigkeit wie die Bandlücke. Für die Bandlücken der binären Materialien werden daher  $E^{\text{ZnSe}}(6K) = 2.796$  eV bzw.  $E^{\text{ZnS}}(6K) = 3.789$  eV verwendet [new89]. Bei RT wurde in [new89] hingegen direkt die bandkantennahe Lumineszenz bei  $E_g^{\text{ZnSe}}(300K) = 2.68$  eV so wie  $E_g^{\text{ZnS}}(300K) = 3.66$  eV benutzt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in [new89]  $E_g^{\text{ZnSe}}(300K)$  der Wert etwas niedriger liegt als die Angaben für das ZnSe-Gap bei RT von anderen Autoren: z.B. 2.70 eV [LB82 und Ref. herein] sowie 2.714 eV und 2.721 eV wie für RT aus der nachfolgenden Tabelle 2.1.4 bestimmt.

Die Temperaturerhöhung führt durch die thermische Ausdehnung des Gitters zu einer Veränderung des periodischen Gitterpotential und eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Phononen und dem elektronischen System des Halbleiters. Beides bewirkt eine Verkleinerung der Energielücke [all81,all83,odo91]. Ein empirischer Zusammenhang wurde erstmals von Varshni [var67] für Gruppe-IV und III-V-Halbleiter gefunden

$$E(T) = E(0) - \frac{AT^2}{T + \vartheta} \quad (37)$$

Hierbei ist  $\vartheta$  eine empirisch bestimmte Temperatur in der Nähe der Debye-Temperatur des entsprechenden Halbleiters,  $E(0)$  die Energielücke bei 0 K und  $A$  ein empirischer Anpassungsparameter bestimmt durch experimentelle Meßdaten. Leicht ist zu erkennen, daß für höhere Temperaturen ( $T \gg \text{RT}$ ) diese Beziehung in eine lineare Abhängigkeit übergeht.

Alternativ hierzu hatten Päßler *et al.* [pä97] für ZnSe in Anlehnung an [odo91,all81,all83] vorgeschlagen, die Elektron-Phonon-Wechselwirkung als dominanten Mechanismus stärker in Betracht zu ziehen. Diese Wechselwirkung modifiziert die elektronischen Zustände des Halbleiters einhergehend mit einer Veränderung der chemischen Bindungen und der Bandlücke. Mit Einführung einer Spektral-Funktion  $f(\hbar\Omega)$  für die Phononzustandsdichte, die mit dem Quadrat des Übergangsmatrixelementes der Phonon-Elektron-Kopplung gewichtet ist, kann der Mittelwert der effektiven Phononenergie (harmonisches Mittel) durch  $\hbar\Omega_{\text{eff}} \equiv k_B\theta$  angegeben werden.  $\theta$  entspricht dann der Temperatur der Phononen [pä97]. Diese Temperatur  $\theta$  ist eine spezifische Größe, die die Temperaturabhängigkeit des Gaps entscheidend prägt [pä97]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{S\theta}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta}\right)} - 1 \right] \quad (38)$$

$S$  stellt für den Grenzfall hoher Temperaturen  $T$  die entsprechende Entropie der Lücke dar.  $p$  ist eine empirische dimensionslose Größe, die durch die Spektral-Funktion  $f(\hbar\Omega)$  festgelegt ist.

Zum Vergleich der beiden Modelle (Varshni und Päßler) sind die entsprechenden Energielücken und dessen Temperaturabhängigkeit für ZnSe in Abb. 2.1.11 dargestellt. In beiden Fällen reduziert sich die Bandlücke mit steigender Temperatur. Für hohe Temperaturen geht in erster Näherung der Zusammenhang zwischen  $E_g$  und  $T$  in beiden Modellen in eine lineare Abhängigkeit über. Die Bandlückenreduktion mit steigender Temperatur für  $T > 300$  K ist im Modell von Päßler (-0.491 meV/K) geringer als nach dem Varshni-Modell (-0.673 meV/K). Bei 300 K weisen beide Modelle nur einen geringen Unterschied auf (2.721 eV Päßler-Modell, 2.714 eV Varshni-Modell). Für hohe Temperaturen ergibt sich sodann zwangsläufig ein großer Unterschied zwischen den beiden Modellen. Päßler *et al.* [päß97] haben zeigen können, daß für  $T < 300$  K das Modell eine größere Exaktheit als das Varshni-Modell besitzt. Für hohe Temperaturen ist eine exakte experimentelle Bestimmung des Gaps kaum möglich, da bei konventionellen Meßmethoden (Absorptionsspektroskopie, PL etc.) die charakteristischen Linien stark verbreitet sind und durch konkurrierende thermische Prozesse stark an Intensität verlieren.

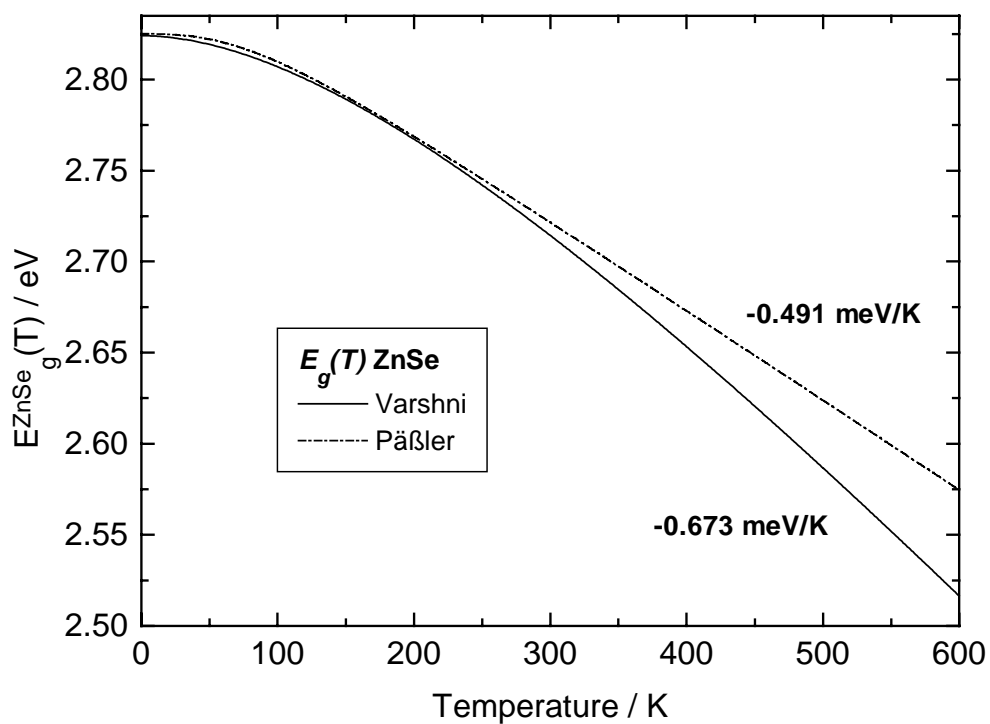
Den Effekt der Reduktion des Gaps macht man sich für Raman-Resonanzmessungen zu nutze. Durch Temperaturerhöhung werden die elektronischen Zustände, über die ein resonanter Raman-Prozeß laufen kann, gleichartig wie die Bandlücke zu kleineren Energien verschoben. Falls die konstante Laseranregungsenergie bei RT noch unterhalb der Gapenergie liegt, durchläuft man mit steigender Temperatur das Resonanzmaximum der Raman-Streuintensität. Da für die breitbandigen Halbleiter Resonanzen bei hohen Temperaturen von Interesse sind, ist im weiteren die lineare Näherung für  $E_g(T)$  hinreichend. Für ZnSe-Schichten konnte D. Drews zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Resonanz der LO- und der 2LO-Streuung dem Temperaturverhalten nach dem Varshni-Modell folgt [dre94; Kap. 4.2.2]. In der nachfolgenden Tabelle sind die Parameter für ZnSe und GaN zusammengefaßt.

Material	$E_g(0\text{ K}) / \text{eV}$	$A / 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$	$\vartheta / \text{K}$	Methode	Lit.
c-ZnSe Bulk	2.824	8.59	405	nicht genannt	[shi80]
ZnSe <sup>*</sup>	2.825	$S = 4.96$	$\theta = 193$	Absorptions- spektroskopie	[päß97]
ZnS	3.8053 (4.2K)	17	1050	PL	[zho87]
$\alpha$ -GaN (hexagonal)	3.503 $\pm$ 0.0005	5.08 -10.8(Bulk) -9.39(Schicht)	-996 745 (Bulk) 772 (Schicht)	PL (T<295 K) Absorption (RT<T<600 K)	[mon74] [tei94]
$\beta$ -GaN (kubisch)	3.302	6.697	600...1200 <sup>i</sup>	Modulierte Photoreflektanz und PL	[ram94]

**Tab. 2.1.4:** Temperaturabhängigkeit der Bandlücke für ZnSe(Bulk), ZnS und GaN entsprechend der Abhängigkeit nach Varshni. <sup>\*</sup> Für ZnSe sind die Parameter gemäß dem Modell von Päßler angegeben.

<sup>i</sup> Zur Anpassung wurde die Debye-Temperatur der hexagonalen Kristallmodifikation gewählt; eine Variation dieses Wertes in den angegebenen Grenzen führt in allen Fällen zu einer guten Beschreibung der Meßwerte. Hierbei variiert  $E(0\text{K})$  nur um 1 meV.





**Abb. 2.1.11:** Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von ZnSe nach den Modellen von Varshni [shi80] und Päßler [päß97]. Für Temperaturen  $> 300$  K kann in beiden Fällen in erster Näherung eine lineare Bandlückenreduktion mit steigender Temperatur angenommen werden. Die entsprechenden Ableitungen sind im Graphen angegeben.

### 2.1.6 Raman-Monitoring

An letzter Stelle des einführenden Kapitels 2.1 steht die Beschreibung des Raman-Monitorings. Dieser Abschnitt wird relativ kurz gehalten, da eine grundlegende Arbeit hierzu schon von D. Drews [dre94] präsentiert wurde. Es wurde dort gezeigt, daß ein Schichtwachstum *online* beobachtet werden kann, da durch Ausnutzung der resonanten Anregung auch bei hohen Proben Temperaturen Raman-Spektren von Schichten geringer Dicke ( $\approx 10$  nm) aufgezeichnet werden können. Eine grundsätzliche Voraussetzung für das Monitoring ist die Verwendung einer CCD-Kamera. Durch diese mittlerweile üblicherweise eingesetzten CCD-Kameras besteht die Möglichkeit, einen bestimmten spektralen Bereich instantan aufzunehmen. D.h. durch diese Technik ist es möglich, ein gesamtes Spektrum auf diese Kamera abzubilden, ohne daß das spektrale Gitter des Monochromators verfahren werden muß. Dies verkürzt die Aufnahmezeit eines Spektrums einerseits, und andererseits besteht eine optimale Reproduzierbarkeit des gewählten spektralen Bereiches für aufeinanderfolgende Spektren (kein apparativer Fehler bei Frequenzbestimmung z.B. durch Schlupf bei Verfahren der Gitter).

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Monitoringexperimente eine langsame Wachstumsrate (typischerweise 1 nm/min) gewählt, und in der Regel maximal 12 Akkumulationen von aufeinanderfolgenden Spektren mit jeweils einer Minute Integrationszeit verwendet, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. So hat man die Möglichkeit, mit dieser Methode eine schichtdickenabhängige Auswertung des MBE-Wachstums für Schichtdickenänderungen von mindestens 12 nm durchzuführen. Für Dickenänderungen  $< 12$  nm muß entweder die Wachstumsrate weiter gesenkt werden, oder man reduziert die Anzahl der Akkumulationen sowie die Integrationszeit. Im ersten Fall führt dies jedoch zu einer unangemessenen und unrealistischen Gesamtdauer des Experiments verglichen zu konventionellen MBE-Wachstumsraten von ca. 10 nm/min. Die zweite Möglichkeit geht in den meisten Fällen auf Kosten des Signal-Rausch-Verhältnisses und verschlechtert somit die Genauigkeit der Frequenzbestimmung von Raman-Moden.

Der Aufbau des Raman-Monitoring-Experimentes sowie die entsprechende Anordnung von Raman-Spektrometer und MBE-Kammer wird in Kapitel 3.1 beschrieben.

Neben den unmittelbaren Veränderungen (z.B. Frequenzverschiebungen verursacht durch Verspannungen), läßt sich eine charakteristische Intensitätsmodulation während des Wachstums beobachten, die zusätzlich Informationen über die Wachstumsrate liefert. Bei einem geordneten Wachstum einer Schicht auf dem Substrat bilden der Heteroübergang zwischen dem abgeschiedenen Material und der Unterlage sowie dem Übergang Schicht/Vakuum zwei planparallele Grenzflächen. Soweit das Schichtmaterial bei der

verwendeten Anregungsenergie noch transparent ist, wird das anregende und das inelastisch gestreute Licht zwischen den beiden parallelen Grenzflächen mehrfach reflektiert. Hierbei wird immer nur ein Teil des Lichtes an der Grenzfläche reflektiert und der verbleibende Teil wird transmittiert. Somit gelangt Streulicht, das unterschiedlich lange optische Wege zurückgelegt hat, zum Monochromator. Es kommt die Fabry-Perot-Interferenz an planparallelen Grenzflächen zum Tragen. Dies äußert sich in der oben angesprochenen Intensitätsmodulation, da die transmittierten Strahlen an der Schichtoberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke entweder konstruktiv oder destruktiv interferieren. Zusätzlich beeinflusst wird dieser Effekt dadurch, daß auch die Interferenz der einzelnen Partialwellen des anregenden Laserlichts zu einer Modulation der lokalen Anregungsintensität in der Schicht führt.

Um diese Intensitätsmodulation quantitativ auswerten zu können, wird die lokale Anregungsleistung  $P_i(x)$  und die infolge dessen lokal abgegebene Streuleistung  $P_s(x)$  über die Schicht der Dicke  $L$  integriert und auf die Gesamtleistungen  $P_i$ ,  $P_s$  normiert. Hierdurch läßt sich eine sogenannte Transferfunktion  $T$  bestimmen [bub84,ram89,dre94; Kap. 2.5]:

$$T = \frac{1}{P_i P_s} \cdot \frac{\text{Re}(\tilde{n}(\omega_i))}{\text{Re}(\tilde{n}(\omega_s))} \int_L P_i(x) P_s(x) dx = \frac{1}{E_{0i}^2 E_{0s}^2} \cdot \frac{\text{Re}(\tilde{n}(\omega_i))}{\text{Re}(\tilde{n}(\omega_s))} \int_L |E_i(x)|^2 |E_s(x)|^2 dx. \quad (39)$$

Durch die Transferfunktion wird im wesentlichen nur die Geometrie der Probe – sprich die Schichtdicke – in Betracht gezogen.  $T$  ist daher ein Maß für die effektiv abgegebene Streuintensität alleine resultierend aus der Interferenz der Probe. Infolgedessen enthält die Transferfunktion keine explizite Information über den Streumechanismus [dre94]. Durch  $\text{Re}(\tilde{n}(\omega_{i,s}))$  in Gleichung (39) wird dem Unterschied im Brechungsindex für einfallendes und gestreutes Licht Rechnung getragen.

Die rechte Seite von (39) gilt für den stationären Fall (zeitunabhängige Betrachtung), so daß statt der Leistung  $P$  nur die zeitlich gemittelte lokale Energieverteilung der Lichtwelle in der Schicht betrachtet werden muß [dre94]. Die Energie einer Lichtwelle läßt sich dabei durch das Quadrat ihrer elektrischen Feldstärke  $|E_{i,s}(x)|^2$  leicht beschreiben. Diese Felder können in Form von ebenen Wellen

$$E(x,t) = E(x)e^{-i\omega t} = E_0 e^{i(\tilde{n}k \cdot x - \omega t)}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (40)$$

dargestellt werden. Notwendig ist hierzu die Kenntnis der komplexen Brechungsindizes  $\tilde{n}(\omega) = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$  der verwendeten Materialien bei entsprechender Temperatur. Damit wird der Dispersion und der Absorption der Materialien Rechnung getragen. Eine detaillierte Herleitung der für das Raman-Monitoring relevanten Transferfunktion findet man in der Arbeit von D. Drews [dre94]. Sowohl die Transferfunktionen für Streuung aus der Schicht als

auch für Streuung aus dem Substrat werden dort bei unterschiedlichen Kohärenzbedingungen berechnet. In dieser Arbeit konnte deutlich gezeigt werden, daß eine ausgeprägte Intensitätsmodulation bei kohärenter Überlagerung des einfallenden und gestreuten Lichtes erreicht wird. Falls nur eine der beiden Wellenzüge (einfallendes oder gestreutes Licht) die Kohärenzbedingung nicht mehr erfüllt, ist schon eine reduzierte interferenzbedingte Intensitätsänderung des resultierenden Streulichtes festzustellen. Bei reiner inkohärenter Streuung tritt die Modulationen nicht mehr auf. Die Streuintensität der Raman-Moden aus der Schicht nimmt nur noch kontinuierlich mit wachsender Schichtdicke zu und erreicht eine Sättigung. Entsprechend der zunehmenden Absorption durch die Schicht nimmt dabei die Intensität der Substratmoden kontinuierlich ab.

Hieraus können nun die Intensitätsmodulationen der Raman-Signale, die während des Schichtwachstums beobachtet werden, mittels einer Simulation berechnet werden. Da in der Regel alle Raman-Moden – also auch die Moden aus dem Substrat – dieser Modulation unterworfen sind, kann unabhängig für jede dieser Moden bei Verwendung gleicher optischer Parameter und identischer Wachstumsrate für eine Probe eine Anpassung an die Meßdaten durchgeführt werden. Bei Übereinstimmung dieser Simulation mit den gemessenen Intensitätsverläufen kann mit dieser Methode sehr gut die Wachstumsrate festgelegt werden. Dabei muß nicht unbedingt von einer konstanten Wachstumsrate über der gesamten Epitaxie ausgegangen werden, sondern es lassen sich auch Wachstumsratenänderungen (wie z.B. eine Verlangsamung) gut anpassen. Da für die meisten hier verwendeten Materialien die optischen Parameter bei den erhöhten Wachstumstemperaturen nicht genau bekannt sind, besteht hier ebenfalls die Möglichkeit, durch diese Simulationen den Brechungsindex zu ermitteln.

## 2.2 Materialsysteme

### 2.2.1 Substrate

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Substrate und einige ihrer wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Hierbei wird nur auf die für die Raman-Streuung und die für das MBE-Wachstum relevanten Parameter eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung der Substratpräparation ist ebenfalls in diesem Kapitel zu finden.

#### 2.2.1.1 a-As / GaAs(100)

GaAs besitzt eine kubische Zinkblende-Struktur und hat nur eine geringe Gitterfehlانpassung von 0.27% zu ZnSe (siehe hierzu Gitterkonstanten [LB82]). Die Gitterfehlانpassung sowohl zum kubischen  $\beta$ -GaN (-20% [mor94, LB82]) als auch zum hexagonalen  $\alpha$ -GaN (c-Achse -8% , a-Achse -44% [mor94, LB82]) ist wesentlich größer. Dadurch ist GaAs als Substratmaterial sehr gut für die Epitaxie von Heterostrukturen mit ZnSe geeignet. Durch die Verwendung von ternären epitaktischen Schichten aus  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  lassen sich bei einem Schwefelgehalt von  $x = 0.06$  sogar verspannungsfreie, gitterangepaßte Heterostrukturen erzeugen [heu91]. Die kubische Gitterstruktur hat zudem auch den Vorteil, daß es leicht gespalten werden kann, was eine wichtige Eigenschaft zur Herstellung von Halbleiterlaserstrukturen bzgl. der Fertigung der passenden Laserkavität ist (vergleiche hierzu hexagonale Heterostrukturen GaN auf Saphir).

Des weiteren hat GaAs immer mehr Eingang in die Halbleitertechnologie z.B. in der Anwendung von integrierten Schaltkreisen (IC) oder Feldeffekttransistoren (FET) bei Hochfrequenz- und digitalen Bauelementen [IIIV97] sowie in der Opto-Elektronik [mcd96] gefunden. Aufgrund dieser Anwendungen besteht ein großes Interesse, bei neuen technologischen Anwendungen – wie z.B. Halbleiterlaserstrukturen aus Gruppe-III-Nitriden – teilweise auf die altbekannte GaAs-Technologie zurückgreifen zu können.

Da in den meisten der hier präsentierten Ergebnisse GaAs(100)-Substrate für die Schichtherstellung benutzt wurden, werden hier tabellarisch die wichtigsten physikalischen Größen des Materials, die an einigen Stellen der Arbeit zur Auswertung verwendet wurden, aufgelistet.

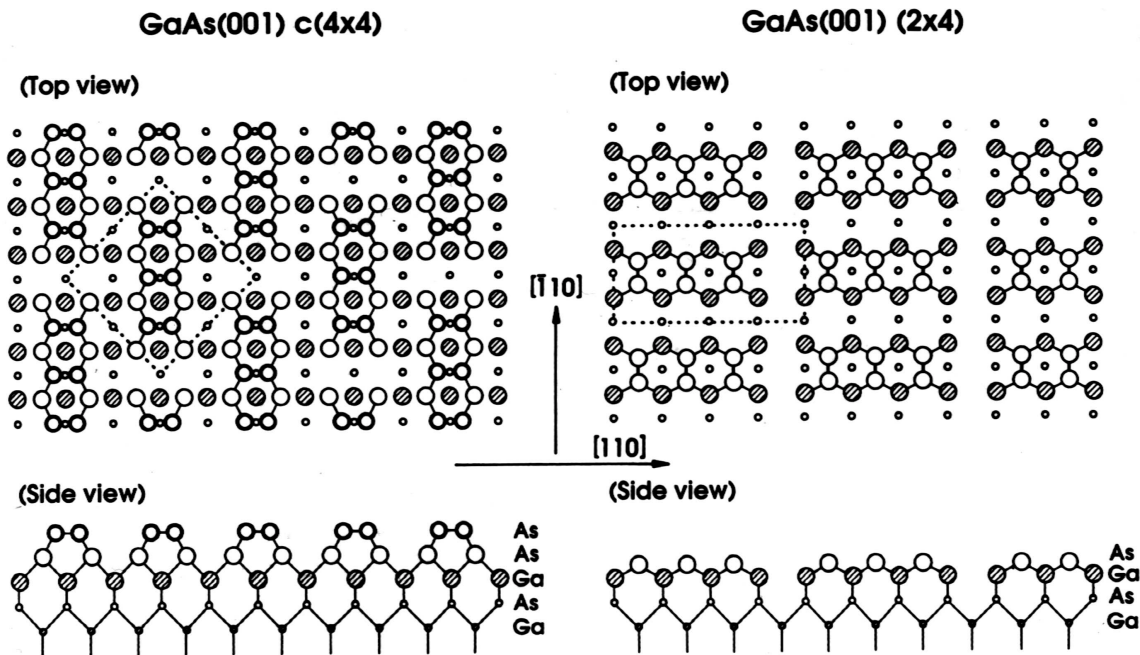
Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300K)$	1.428 eV	[LB82a]
$E_1(300K)$	2.895 eV	[LB82a]
$E_g(T \text{ in K})$	$(1.522 - 5.8 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 300)) \text{ eV}$	[LB82a]
Gitterparameter $a$	$5.63325 \text{ \AA}$	[LB82a]
Therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$4.6 \cdot 10^{-6} + 4.6 \cdot 10^{-9} T/K$ ( $T < 440K$ )	[kum90]
$\omega_{LO}(300K)$	$292 \text{ cm}^{-1}$	[ric76; S. 174]
$\omega_{TO}(300K)$	$269 \text{ cm}^{-1}$	[ric76; S. 174]
Brechungsindex $n(546.1nm)$ bei 300 K	4.025	[LB82a]
Komplexer Brechungsindex $\tilde{n}(488nm)$ bei 483 K	$4.63 + 0.7 \cdot i$	[dre94; S. 75]
Absorptionskoeffizient $K$	$8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bei 21 K und $\hbar\omega = 2.5 \text{ eV}$	[LB82a]

**Tab. 2.2.1:** *physikalische Parameter von GaAs.*

Diese Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit dem Wachstumsbeginn von Halbleiterschichten, daher sind die Oberflächeneigenschaften des Substrats auch von entscheidender Bedeutung. Zur Herstellung guter epitaktischer Schichten ist es daher notwendig, versetzungsfreie und unkontaminierte Substratoberflächen zu verwenden. Hierzu ist es üblich, vor der eigentlichen Epitaxie eine homoepitaktische Pufferschicht von 1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  Dicke aus GaAs auf einen industriell gefertigten GaAs-Wafer aufzubringen. Die MBE von GaAs ist relativ aufwendig, da eine thermische Verdampfung der Ausgangsmaterialien alleine nicht ausreichend ist. Die Gruppe-V-Komponente (As), welche in Form von  $\text{As}_4$  aus konventionellen Effusionszellen verdampft, muß zusätzlich durch eine Crackerzelle in atomare Bestandteile zerlegt werden [iba88; S. 329]. So hergestellte GaAs-Substrate mit der entsprechenden Pufferschicht können mit einer zusätzlichen amorphen As-Deckschicht (Cap) versehen werden. Diese dient zum Schutz vor Oxidation und Kontamination der GaAs-Pufferschicht und ein Proben transfer unter Luftatmosphäre ist damit möglich. Die Herstellung der a-As/GaAs(100)-Substrate wurde im *Physics Department of the University of Wales College of Cardiff* von der Arbeitsgruppe von Dr. D. Woolf vorgenommen. Eine GaAs-Pufferschicht von 2  $\mu\text{m}$  ist bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  auf hochdotierte n- bzw. p-leitende GaAs-Wafer abgeschieden worden. Die Pufferschicht selber ist entweder semiisolierend mit  $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$  Ladungsträgern oder dementsprechend n-leitend bei einer Si-Dotierung von  $n \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  oder p-leitend bei einer Be-Dotierung von  $p \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Das amorphe As-Cap konnte dadurch erzeugt werden, daß nach dem Erstellen der GaAs-Pufferschicht zunächst die Ga-Effusionszelle geschlossen, die As-Crackerzelle hingegen für

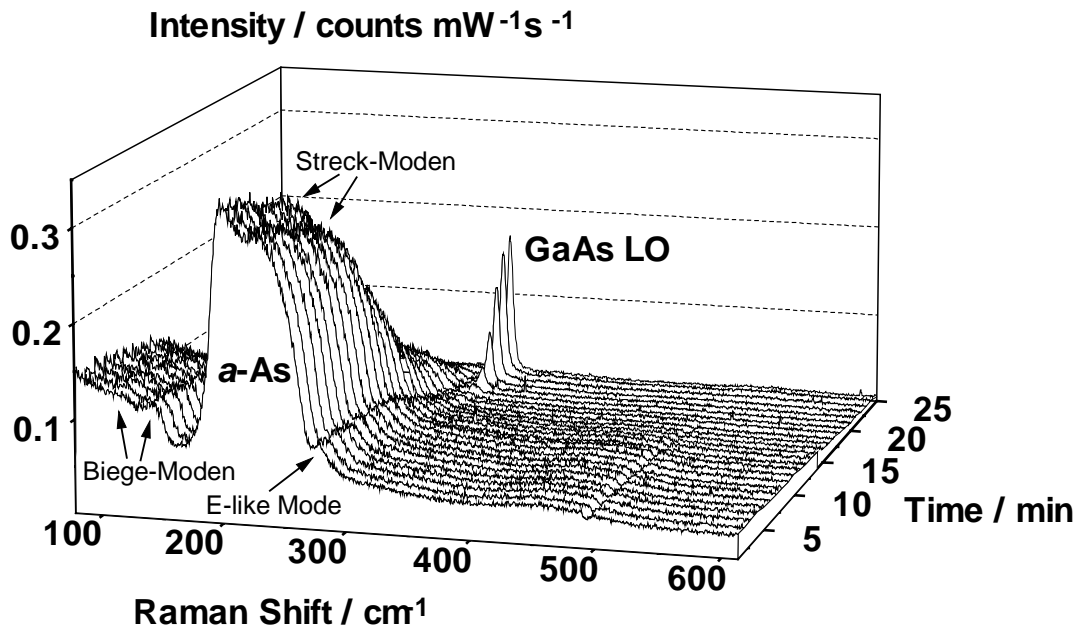
einige Minuten weiter betrieben und dabei das GaAs-Substrat langsam auf RT abgekühlt wurde.

Die amorphe As-Schicht kann nach Transfer in die hier vorhandene UHV-Kammer wieder thermisch desorbiert werden und eine rekonstruierte Oberfläche stellt sich hiernach ein. Hier werden zwei wichtige Oberflächenrekonstruktionen  $c(4\times 4)$  und  $(2\times 4)$  des GaAs vorgestellt (Abb. 2.2.1).



**Abb. 2.2.1:** GaAs(001)  $c(4\times 4)$ - und  $(2\times 4)$ -Rekonstruktion, oben Aufsicht und unten Seitenansicht. Die offenen Kreise stellen die As-Atome und die schraffierten Kreise die Ga-Atome dar. Die Abbildung ist aus [ric96; Kap. 2.4] entnommen.

Diese zwei charakteristischen Oberflächenrekonstruktionen werden häufig als Ausgangspunkt der III-V- und II-VI-Epitaxie verwendet. Die gepunkteten Linien im oberen Teil der Abb. 2.2.1 stellen die Flächenelementarzelle der jeweiligen Rekonstruktion dar. Deutlich ist aus der Abbildung zu erkennen, daß beide Oberflächenrekonstruktionen As-reich sind. Die  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion besitzt eine obere doppelte As-Atomlage, und ist daher eine stark As-terminierte Oberfläche. Bei der zweitgenannten Rekonstruktion hingegen sind die obersten As-Atome mit darunterliegenden Ga-Atomen verbunden. Die an der Oberfläche ausgebildeten As-Dimere liegen bei der  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion in der  $[110]$ -Richtung, hingegen sind bei der  $(2\times 4)$ -Rekonstruktion diese Dimere hierzu um  $90^\circ$  gedreht. In dieser Arbeit wurde vorwiegend die leicht zu erzielende  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion verwendet.



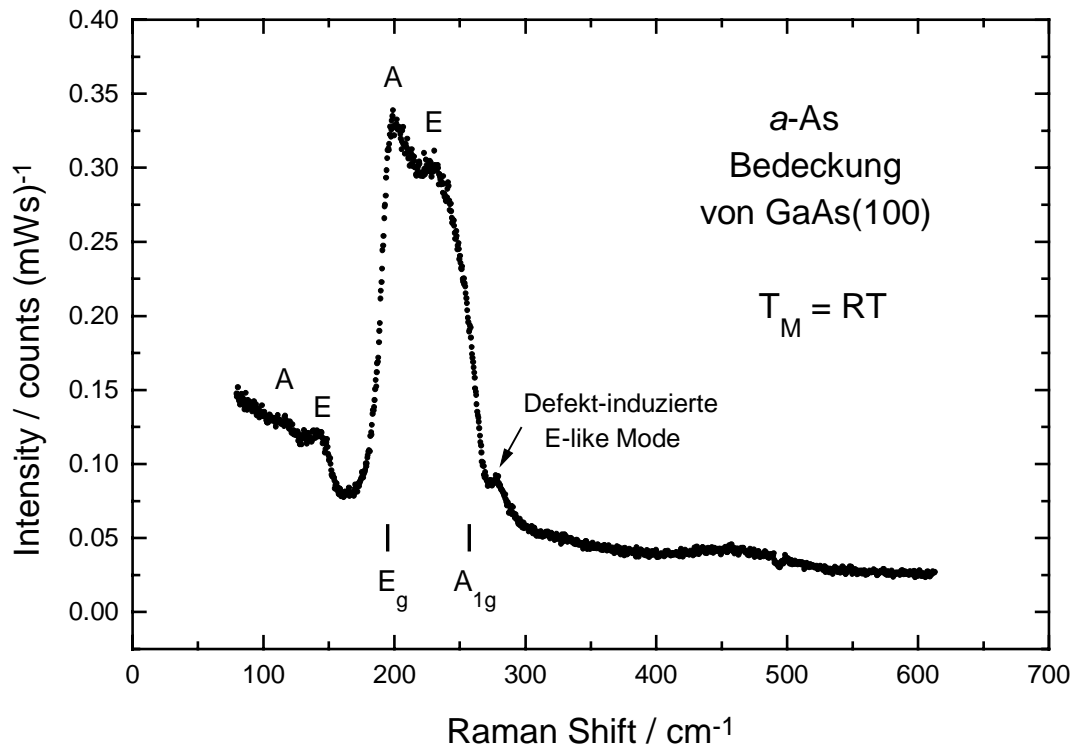
**Abb. 2.2.2:** Desorption eines As-Cap zur Präparation einer GaAs(100)-Oberfläche. Die Raman-Spektren wurden unter der Anregung mit der 514.5 nm-Linie aufgezeichnet.

Der oben beschriebene As-Desorptionsprozeß wurde in dieser Arbeit mittels Raman-Monitoring untersucht, um eine Aussage über die Morphologie der GaAs-Pufferschicht machen zu können.

Typischerweise wurde durch langsames Erwärmen und anschließendes 10-minütiges Heizen bei 430°C im UHV eine As-terminierte c(4×4)-Rekonstruktion der GaAs(100)-Oberfläche erzielt. Dieser Desorptionsprozeß (Decapping) wird in Abb. 2.2.2 anhand von *in situ* und *online* aufgezeichneten Raman-Spektren dargestellt. Dabei wurde die Probe mit der Ar<sup>+</sup>-Laserlinie 514.5 nm angeregt. Die verwendete Anregungsenergie ist dabei nicht resonant zu dem Interbandübergang E<sub>1</sub> des Arsens bei RT [ric76; S.221ff.], sondern befindet sich ungefähr 200 meV oberhalb dieses Übergangs. In dem gewählten spektralen Bereich besitzt aber der verwendete Monochromator eine sehr gute Empfindlichkeit. Mit dem gewählten Kompromiß aus Resonanzverstärkung des Raman-Signals und der Monochromatorempfindlichkeit gelangt man zu Spektren, in denen das Cap-Material und das GaAs-Substrat gut beobachtet und charakterisiert werden können. Das vorderste Spektrum in Abb. 2.2.2 – zu Beginn des Decapping-Prozesses bei RT – zeigt eine breite Doppelstruktur mit Maxima bei 199 cm<sup>-1</sup> und 230.6 cm<sup>-1</sup>. Weitere intensitätsschwächere Peaks sind bei 116.6 cm<sup>-1</sup>, 141 cm<sup>-1</sup> und 277.4 cm<sup>-1</sup> zu finden. Alle fünf Strukturen werden dem amorphen As zugeordnet und



spiegeln im wesentlichen die Phononzustandsdichte wider, da die Bedingung  $\vec{q} = 0$  bei amorphen Materialien nicht eingehalten werden muß. Amorphes Arsen wird weitestgehend aus dreifach koordinierten zufällig verteilten  $\text{As}_4$ -Molekülen gebildet [lot88]. Die Maxima der Phononzustandsdichte, die den oben beschriebenen Peaks in den Spektren entsprechen, korrespondieren zu bestimmten Molekülschwingungen des dreifach koordinierten As. Die niederenergetischen Moden werden als Biegeschwingungen der Molekülachsen identifiziert und die Doppelstruktur mit Maxima bei  $199\text{ cm}^{-1}$  und  $230.6\text{ cm}^{-1}$  wird durch Streckmoden längs der Verbindungen erklärt. In Abb. 2.2.3 ist dieses RT-Spektrum nochmals zur besseren Übersichtlichkeit als Einzelspektrum abgebildet. Die Biege- und Streckmoden werden jeweils einer A- und einer E-Mode zugeordnet [lan77]. Die hier gefundenen Moden stimmen recht gut mit den Werten [lan77] aus der Literatur überein ( $\nu_1(\text{A}) = 200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{A}) = 238\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(\text{E}) = 238\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4(\text{E}) = 145\text{ cm}^{-1}$ ). Da die einzelnen Raman-Moden hier in den Spektren stark verbreitert sind, lassen sich die Maxima der Phononzustandsdichte nicht sehr genau bestimmen und eine exakte Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist nicht zu erwarten. Eine weitere Struktur ist zudem noch bei  $277.4\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Diese Mode ist in guter Übereinstimmung mit Berechnungen von Pollard *et al.* [pol80]. Cluster bestehend aus zweifach koordinierten As-Atomen, die an einem Defekt lokalisiert sind, besitzen demnach optische Moden bei  $280\text{ cm}^{-1}$  und  $165\text{ cm}^{-1}$ . Letztere ist nicht Raman-aktiv. Hingegen ist die Mode bei  $280\text{ cm}^{-1}$  Raman-aktiv und entspricht einer E-ähnlichen Mode. Dagegen besitzt einkristallines As mit der Symmetriegruppe  $D_{3d}^5$  drei optische Moden, wobei die  $A_{1g}$ -Mode bei  $257\text{ cm}^{-1}$  und die zweifach-entartete  $E_g$ -Mode bei  $195\text{ cm}^{-1}$  liegt [ric76; S.221ff.]. Beide Werte sind in Abb. 2.2.3 markiert. Diese beiden Moden lassen sich hier in den Spektren jedoch nicht eindeutig nachweisen bzw. auflösen. Hieraus kann man schließen, daß das GaAs vollständig mit amorphen zweifach und dreifach koordinierten As bedeckt ist und kristalline As-Domänen im Cap nicht nachgewiesen werden können. Am Anfang des Decapping-Prozesses ist noch kein Signal der GaAs-LO-Mode zu sehen.



**Abb. 2.2.3:** Raman-Spektrum eines *a*-As/GaAs(100)-Wafers vor As-Desorption bei RT. Dieses Spektrum ist der Darstellung von Abb. 2.2.2 entnommen.

Mit zunehmender Temperatur verändern sich die o.g. Strukturen und nach 25 Minuten bei einer Temperatur von 380°C sind sie fast vollständig verschwunden. Die Temperatur von 380°C wurde aus der Frequenzverschiebung der nun deutlich sichtbaren GaAs-LO-Mode (Abb. 2.2.2) gegenüber der Frequenz des LO-Phonons bei RT abgeschätzt. Die Frequenz des LO-Phonons ist bei RT  $292.2 \text{ cm}^{-1}$ , wie Messungen an der auf RT abgekühlten decappten GaAs-Oberflächen ergaben. Wie in der gleichen Abbildung zu erkennen ist, ist eine deutliche Intensitätsabnahme der Doppelstruktur des amorphen As ab der 9. Minute zu verzeichnen. Unter Anwendung einer konstanten Temperaturerhöhung der Probe beginnt daher der Desorptionsprozeß bei 160°C. Da während des gesamten Decapping-Prozesses die Linienform aller dem amorphen As zugeordneten Moden erhalten bleibt und die  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Moden nicht weiter in ausgeprägter Form in Erscheinung treten, geht man davon aus, daß die Desorption des As ohne eine thermisch induzierte Kristallisation stattfindet. Nach dem Desorptionsprozeß (Spektrum ab der 22. Minute in Abb. 2.2.2) ist nur noch deutlich die LO-Mode des GaAs bei  $285.9 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Ein verschwindend geringes Signal findet man noch in dem niederenergetischen Bereich, das durch diffuse Lichtstreuung hervorgerufen wird und auf eine geringfügige Oberflächenrauigkeit und auf eine gestörte Morphologie der Probe hinweist, die auf nicht vollständig beseitigtes As zurückgeführt werden kann. In diesem Energiebereich

liegen aber auch eine Vielzahl von Multiphononen-Raman-Prozessen des GaAs wie z.B. die Streuung durch Erzeugung eines optischen Phonons unter gleichzeitiger Vernichtung eines akustischen Phonons (LO-TA). Somit können hier die Strukturen nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden. Es wird so davon ausgegangen, daß eine kontaminationsfreie Oberfläche mit As-Terminierung erzielt werden konnte. LEED-Aufnahmen der decappten GaAs-Oberfläche der hier untersuchten Probe bestätigen diese Annahme. Hier ist eine schwache  $c(4\times 4)$ -Rekonstruktion, die einer As-terminierten Rekonstruktion zugeordnet wird, zu erkennen. Üblicherweise bilden sich bei dieser Rekonstruktion 4 symmetrische scharfe Beugungspunkte um die Hauptreflexe der  $(1\times 1)$ -Rekonstruktion aus. Statt dessen sind hier vier halbmondförmige Strukturen um diese Hauptreflexe zu erkennen. Sie bilden bei manchen der decappten GaAs-Oberflächen fast geschlossene Kreise um diese Hauptreflexe aus. Dies wird durch kristallographische Fehler und zufälliger Defekte der Oberfläche hervorgerufen. Daher ist nicht auszuschließen, daß die As-Terminierung der GaAs-Oberfläche unregelmäßig ist.

Der hier beschriebene Prozeß des As-Decappings ist die Standardpräparation von GaAs(100)-Oberflächen, die in dieser Arbeit verwendet wurde, um anschließend auf diesen GaAs-Substraten ZnSe,  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und GaN abzuscheiden. In den meisten Fällen wird vor der eigentlichen MBE das GaAs-Substrat auf RT abgekühlt, um anhand von LEED-Bildern der Proben die Oberflächenrekonstruktion zu überprüfen. In einigen Fällen wird darauf verzichtet und direkt nach dem Decapping die Temperatur der Probe auf die Abscheidungstemperatur für die anschließende MBE erhöht.

### 2.2.1.2 Si(111)

Ein weiteres sehr häufig in der Halbleiterphysik verwendetes Substrat ist Silizium (Si). Seine Eigenschaft, durch Oxidation leicht eine dünne isolierende Oxidschicht  $\text{SiO}_2$  auszubilden (die z.B. als Tunnelbarriere genutzt werden kann), bietet große Vorteile in der Herstellung von Halbleiterdioden [hei92; Kap. 7.1]. Die Si-Technologie hat sich in den letzten Jahrzehnten entwickelt und man kann auf vielfältige bekannte Technologieschritte zurückgreifen. In dieser Arbeit soll Si in Bezug auf die Herstellung von Gruppe-III-Nitriden als alternatives Substrat zu dem in vielen anderen Arbeiten standardgemäß verwendeten Saphir untersucht werden. Si bietet hier gerade den Vorteil, daß einerseits die metastabile kubische Phase der Gruppe-III-Nitriden auf der Si(100)-Oberfläche wachsen kann [lei91], aber auch andererseits aufgrund der dreifachen Rotationssymmetrie der Si(111)-Oberfläche auf dessen Oberfläche die Epitaxie hexagonaler Kristalle dieses Materials möglich ist [ste93].

An dieser Stelle sollen auch hier für Si die wesentlichen physikalischen Parameter tabellarisch aufgelistet werden, die von Belang dieser Arbeit sind (siehe Tab. 2.2.2). Auf die Präparation der Si-Substrate wird am Ende dieses Abschnitts eingegangen.

Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300K)$	1.1242 eV (indirekt)	[mad96; Kap. 1.2]
$E_0(300K)$	3.3 eV (direkt)	[ric76;S. 174]
$E_g(T \text{ in K})$ in eV	$1.17 + 1.059 \cdot 10^{-5} K^{-1} \cdot T - 6.05 \cdot 10^{-7} K^{-2} \cdot T^2$	[mad96; Kap. 1.2]
Gitterparameter $a$	5.43102 Å	[mad96; Kap. 1.2]
Therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$2.59 \cdot 10^{-6} K^{-1}$	[mad96; Kap. 1.2]
$\omega_{LO/TO}(300K)$	520 $cm^{-1}$	[LB82b]
Komplexer Brechungsindex $\tilde{n}(2.5eV)$ bei RT	4.32+0.073i	[mad96; Kap. 1.2]
Absorptionskoeffizient $K$ (2.5 eV bei RT)	$18.48 \cdot 10^3 cm^{-1}$	[mad96; Kap. 1.2]

**Tab. 2.2.2:** *physikalische Parameter von Si*

Die Oberflächenpräparation von Si für eine anschließende MBE ist von entscheidender Bedeutung, da Si an der Luftatmosphäre eine natürlich vorkommende amorphe Oxidschicht bildet. Ein Entfernen dieser Oxidschicht alleine durch Heizen des Substrates ist nur bei Temperaturen  $>1000^\circ C$  möglich, was mit der hier zur Verfügung stehenden Widerstandsheizung aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit nicht erzielt werden kann. Zur Präparation von Si-Oberflächen wird daher eine chemische Vorbehandlung mit anschließendem Erhitzen im UHV herangezogen. Die chemische Vorbehandlung soll das  $SiO_2$  entfernen und danach die Si-Oberfläche mit Wasserstoff passiviert werden. Im UHV kann der Wasserstoff bei einer Temperatur von  $825^\circ C$  entfernt werden. Im Folgenden werden die Einzelschritte der Präparation genau beschrieben:

1. Entfetten der Oberfläche in kochendem Azeton und Propanol (jeweils 3 min).
2. Spülen in deionisiertem Wasser.
3. 3 min in  $HNO_3$  kochen.
4. Spülen mit deionisiertem Wasser.
5. 30 s Dip in AF91 bei RT (AF91 entspricht einer 10%tigen HF Lösung, daher muß ein Teflon-Gefäß verwendet werden!).
6. Die Schritte 3 bis 5 werden 3-mal wiederholt.
7. 3 min in  $HCl:H_2O_2:H_2O$  kochen. Hierzu zunächst  $HCl$  und  $H_2O$  erhitzen, dann Wafer und  $H_2O_2$  hinzugeben.
8. Spülen mit  $H_2O$  und mit  $N_2$  trocken blasen.
9. Der präparierte Wafer wird danach ins UHV transferiert und langsam auf  $500^\circ C$  erhitzt (nach Möglichkeit über mehrere Stunden auf dieser Temperatur lassen)
10. Abschließend 20 min bei  $825^\circ C$  heizen.

In der Regel bildet die Si(111)-Oberfläche nach Durchführung des oben aufgeführten Prozesses eine (7×7)-Rekonstruktion. Dazu sollte der Prozeß mit hoher Reinheit durchgeführt werden und auch nach Trocknung der Probe sollte das behandelte Si so schnell wie möglich ins UHV transferiert werden, um eine starke Kontamination aus der Luftatmosphäre zu vermeiden, die beim Entfernung der Wasserstoffpassivierung im UHV einen störenden Einfluß haben kann. Auch dieser Prozeß benötigt für mehrere Minuten eine hohe und stabile Temperatur (825°C), um die Entfernung der Wasserstoffpassivierung zu erzielen. Die hier zur Verfügung stehende Widerstandsheizung wird dabei im Grenzbereich ihrer Leistungsfähigkeit betrieben, so daß eine perfekte Rekonstruktion der Si-Oberfläche nur sehr schwer erzielt werden konnte.

Die genannte Prozedur kann auch für Si(100)-Oberflächen angewendet werden. Man erreicht damit eine (2×1)+(1×2) Rekonstruktion. Aufgrund der viel höheren Reaktivität dieser Oberfläche bleiben Teile einer Kohlenstoffkontaminationen auf dem Si zurück. Daher wurde auf die Verwendung von Si(100) in dieser Arbeit verzichtet.

### 2.2.2 *a-Se / ZnSe / GaAs(100)*

Neben den oben beschriebenen Substratmaterialien wurden auch Experimente an vorgefertigten Heterostrukturen durchgeführt. In Analogie zu den As-bedeckten GaAs-Substraten wurden am *Physics Department of the University of Wales College of Cardiff, UK*, Se-bedeckte ZnSe/GaAs(100) Heterostrukturen hergestellt. Die Se-Bedeckung soll ebenfalls vor einer Oxidation der ZnSe-Schicht schützen. Die Heterostrukturen wurden mittels MBE hergestellt. Die Substrattemperatur betrug dabei 300°C und es wurde ein Atomflußverhältnis von 1.25:1 (VI/II-Verhältnis) verwendet. Als Substrate wurden sowohl semiisolierendes GaAs (MCP-Wafer) als auch n-leitendes GaAs mit einer Silizium-Dotierung von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Sumi Tomo) benutzt. Nach der Herstellung der ZnSe-Schicht wurde durch Abschalten der Substratheizung die Proben temperatur reduziert. Gleichzeitig wurden die Zn- und die Se-Quelle geschlossen. Nach 10 Minuten der Abkühlphase wurde die Se-Quelle wieder geöffnet und die Probetemperatur unter gleichbleibenden Se-Fluß weiter auf RT gemindert. Hierdurch wird eine 0.5 bis 1 µm dicke amorphe Se-Deckschicht auf der ZnSe-Oberfläche erzeugt. Diese Se-Deckschicht läßt sich im UHV ebenfalls leicht thermisch desorbieren. Auf diesen Desorptionsprozeß wird in Kapitel 4.2.1 näher eingegangen. Anschließend können auf der so gewonnenen reinen ZnSe-Schicht weitere Materialien wie z.B. Sb abgeschieden werden.

### 2.2.3 Binäre und ternäre Halbleiter

Wie bereits vorher erwähnt wurde, bieten ternäre Halbleiterverbindungen in zweifacher Hinsicht technologische Vorteile. Durch ihre chemische Zusammensetzung können einerseits die Gitterkonstante des Materials und andererseits auch ihre Bandlücke flexibel zwischen den Größen ihrer entsprechenden binären Komponenten eingestellt werden. Dies spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Halbleiterheterostrukturen wie Quantentöpfen und Übergittern. An dieser Stelle sollen einige wichtige physikalische Eigenschaften der hier untersuchten binären und ternären Verbindungen vorgestellt werden.

#### 2.2.3.1 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Viele der mittlerweile existierenden II-VI-Halbleiterbauelemente basieren auf ZnSe- und ZnS-Kristallen mit breiter Bandlücke. Vorwiegend tritt ZnSe als kubisches Kristallgitter auf, in seltenen Fällen findet man auch wurzitische ZnSe [san73]. Hingegen können ZnS-Kristalle sowohl in der Wurzit- als auch in der Zinkblende-Struktur erscheinen. Die letztgenannte Kristallmodifikation besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Untergittern der jeweiligen Atomsorten, wobei diese Untergitter gegeneinander auf der Raumdiagonalen um den Vektor  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  verschoben sind. Dabei besitzt jedes Atom vier nächste Nachbaratome in tetraedrischer Anordnung. Je 4 Tetraeder bilden eine kubische Elementarzelle, die sich aus der Diamantstruktur ableitet, wenn die Gitterpunkte alternierend mit den beiden Atomarten besetzt werden. Daraus ergibt sich eine Stapelfolge für die Gruppe-VI-Atome (S und Se) mit dem Schema ABCABC... . Die Zinkblende-Struktur besitzt eine  $T_d^2$ -Raumgruppensymmetrie.

Die wurzitische Kristallmodifikation entspricht einem hexagonalen Gitter mit der  $C_{6v}^4$ -Symmetrie. Auch hier besitzen alle Atome jeweils vier nächste Nachbarn in tetraedrischer Anordnung. Diese Tetraeder sind so zu einander geordnet, daß sie durch eine 6-zählige Drehachse und eine Translation um einen  $\frac{1}{2}$  Gittervektor ineinander abgebildet werden können. Daraus ergibt sich eine Stapelfolge ABAB... . Im Weiteren soll hier nicht näher auf die wurzitische Modifikation der II-VI-Kristalle eingegangen werden, da bei der Deposition auf GaAs, das ebenfalls eine stabile  $T_d^2$ -Modifikation besitzt, die II-VI-Kristalle aufgrund der epitaktischen Abscheidung in der Zinkblende-Modifikation vorliegen.

Da bei II-VI-Kristallen die beiden Atomtypen aus der 2. Neben- und der 6. Hauptgruppe des Periodensystems sind, stehen solche Festkörper an der Grenze zwischen Kristallen mit reinen kovalenten Bindungen und Ionenkristallen.

Im Folgenden ist eine Auflistung der physikalischen Eigenschaften von ZnSe und ZnS zu finden.

Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300K)$	2.70 eV	[LB82a, S. 61]
$E_g(T \text{ in K})$	$2.824 - 8.59 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 405K) \text{ eV}$	[shi80], siehe weitere auch Kap. 2.1.5
Gitterparameter $a_{cubic}$	5.6687 Å	[LB82; S. 139]
Therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$7.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (bei 300 K)	[LB82; S. 140]
$\omega_{LO}(300K)$	$252 \text{ cm}^{-1}$	[bra67]
$\omega_{TO}(300K)$	$206 \text{ cm}^{-1}$	[bra67]
Brechungsindex $n(546.1\text{nm})$ bei 300 K	2.721	[LB82; S. 148]
Komplexer Brechungsindex $\tilde{n}(488\text{nm})$ bei 483 K	$2.83 + 0.05i$	[dre94; S. 75]
Absorptionskoeffizient $K$	$\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (infraroten Bereich)	[LB82; S 149]

**Tab. 2.2.3:** *physikalische Parameter von ZnSe.*

Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300K)$	3.74 eV	[LB82b, S. 61]
$E_g(T \text{ in K})$	$-5.3 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$	[LB82b; S. 61]
Gitterparameter $a_{cubic}$	5.4109 Å	[LB82b; S. 85]
Therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$6.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (bei 300 K)	[LB82b; S. 88]
$\omega_{LO}(300K)$	$349 \text{ cm}^{-1}$	[LB82b; S. 92]
$\omega_{TO}(300K)$	$274 \text{ cm}^{-1}$	[LB82b; S. 92]
Brechungsindex $n(546.1\text{nm})$ bei 300 K	2.408	[LB82b; S. 104]

**Tab. 2.2.4:** *physikalische Parameter von kubischem ZnS.*

Ternäre Halbleiter wie  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  haben Eigenschaften, die zwischen denen der reinen binären Komponenten liegen. In allererster Näherung kann für die meisten der physikalischen Parameter von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  deren Wert in einer linearen Abhängigkeit von  $x$  angegeben werden. Diese Betrachtung ist jedoch für viele Fälle zu einfach. Daher ist die Untersuchung von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  von großem Interesse, um Aufschluß über die Abhängigkeit vom Schwefelgehalt zu erhalten.

Es wurde bereits in Kap. 2.1.3 ausgeführt, daß  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ein Zwei-Moden-Verhalten für die phononischen Schwingungsmoden besitzt. In charakteristischen Raman-Spektren können zwei deutlich von einander getrennte Raman-Moden beobachtet werden, die mit den Schwingungen zwischen den Zn-Se bzw. Zn-S Atomen korrelieren. Die niederfrequente Mode

wird als die ZnSe-ähnliche Mode und die entsprechende hochfrequente Mode als ZnS-ähnliche bezeichnet. Schon sehr früh wurde von Brafman *et al.* [bra67] der Zusammenhang zwischen der Frequenzlage der Raman-Moden und dem Schwefelgehalt von ZnSSe-Halbleiterlegierungen untersucht. Hayashi *et al.* haben hingegen die gleichen Untersuchungen an unverspannten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}(100)$ -Heterostrukturen durchgeführt [hay91]. Schon bei geringen Beimengungen von S zu ZnSe werden ZnS-ähnliche Moden beobachtet. Hingegen ist im umgekehrten Fall (Se in ZnS) bei geringen Se-Konzentration keine ZnSe-ähnliche Mode mehr zu beobachten, sondern noch nur eine Verschiebung der ZnS-ähnlichen Mode. Das MREI-Modell (siehe Kap. 2.1.3) beschreibt die Frequenzpositionen der einzelnen Moden recht gut. Hayashi *et al.* nutzten ebenfalls dieses Modell und fanden eine sehr gute Übereinstimmung mit ihren Ergebnissen. In dieser Arbeit wird auf diese Daten für spätere Untersuchungen Bezug genommen. Entsprechende quantitative Werte sind in Abb. 2.1.9 von Kap. 2.1.3 zu finden.

Neben den Raman-Moden des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ist auch die Bandlücke des ternären Halbleiters in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt von Interesse. Anhand der Kenntnis dieser Bandlücke können resonante Bedingungen für die Raman-Streuung eingestellt werden. Der entsprechende Zusammenhang wurde in Kap. 2.1.5 vorgestellt. Diese dort wiedergegebenen Literaturdaten wurden durch Photolumineszenz und Absorptionsspektroskopie ermittelt. In dieser Arbeit wird versucht, diesen Zusammenhang direkt aus der resonanten Raman-Streuung festzustellen. Hierzu sei auf das Kap. 4.1 verwiesen.

Einer der weiteren wichtige Eigenschaften dieser breitbandigen II-VI-Halbleiter ist die Möglichkeit, sie mit Fremdatomen zu dotieren. Die Stickstoffdotierung zur Herstellung von p-leitenden ZnSe ist einer der meist untersuchten Prozesse. Ladungsträgerkompensation durch Gitterdefekte sind dabei von besonderem Interesse, da sie die Effizienz von Bauelementen wie LED und Laserdioden erheblich herabsetzen kann.

### 2.2.3.2 ZnSe:N

Lange Zeit war die Dotierung von ZnSe – insbesondere für eine Akzeptor-Dotierung – aufgrund des Fehlens von adäquaten Dotierungsquellen begrenzt. Um eine n-Dotierung zu erzielen, wurden Versuche mit Cl, das aus  $\text{ZnCl}$  verdampft wird, unternommen. Die p-Dotierung von ZnSe gestaltet sich wesentlich schwieriger. Erfolge wurden mit Li-Akzeptoren errungen. Obwohl Dotierungen von ca.  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erzielt wurden, ergab sich, das ZnSe:Li-Systeme bei Temperaturen  $> 300^\circ\text{C}$  instabil sind und damit ist eine deutliche Beschränkung der Prozeßtemperatur gegeben [mor94]. Erst mit Entwicklung der plasmainduzierten Stickstoffdotierung durch Einsatz von Hochfrequenz-(rf)-Quellen bestand die Möglichkeit, auch N-Radikale als potentielle Kandidaten der n-Dotierung in MBE-Prozessen zu verwenden. Erste Erfolge wurden von Park *et al.* [par90] erzielt. So konnte eine Löcherkonzentration von  $p = 3.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei RT erreicht werden, welche bis  $400^\circ\text{C}$  stabil



ist. Später wurden von anderen Gruppen auch Konzentrationen von  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  erreicht. Abhängig von den Wachstumsparametern der ZnSe:N-Schichten kann der N-Gehalt kontrolliert werden; dabei kann mit höherer rf-Leistung der N-Einbau zwar erhöht werden, jedoch reduziert sich zugleich die Konzentrationen der aktiven Ladungsträger.

Es stellt sich die Frage, ob eine weitere Steigerung der Ladungsträgerkonzentration in ZnSe aufgrund des kleinen Radius des atomaren Stickstoffs überhaupt möglich ist. Petruzello *et al.* haben daher die N-Dotierung in Zusammenhang mit den strukturellen Eigenschaften von ZnSe untersucht [pet93]. Sie stellten eine signifikant höhere Defekt- und Störstellenkonzentration bei ZnSe:N verglichen mit undotierten Proben fest. Das ZnSe-Gitter wird nach ihren Ausführungen stärker kontrahiert als unter der Annahme zu erwartet ist, daß nur Se durch N-Atome substituiert wird. Dies führt zu der Annahme, daß eine höhere Stickstoffkonzentration ebenso zu einer höheren Konzentration an Punktdefekten im ZnSe führt und damit eine Ladungsträgerkompensation zur Folge hat. Die Ursache dieser Punktdefekte ist nicht völlig geklärt. Es kann dabei aber nicht ausgeschlossen werden, daß gerade unter Verwendung einer hohen rf-Leistung auch eine große Zahl an Stickstoffionen in einer Plasmaquelle erzeugt wird, die dann die Punktdefekte in der Schicht verursachen.

Auch in der hier vorliegenden Arbeit wurde für eine N-Dotierung von ZnSe ein plasmainduzierter Prozeß verwendet. Die dabei benutzte Plasmaquelle wird in Kap. 3.1.3 genauer vorgestellt. Die erzielten Ergebnisse des Raman-Monitorings dieses Prozesses sind in Kap. 4.2.2 wiedergegeben.

### 2.2.3.3 Gruppe-III-Nitride

Im letzten Jahrzehnt haben sich wissenschaftliche Untersuchungen an Gruppe-III-Nitriden überdurchschnittlich vermehrt. Unter Gruppe-III-Nitride werden im wesentlichen GaN, InN, AlN und deren Halbleiterlegierungen wie  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  verstanden. Sie werden mittlerweile bevorzugt zur Herstellung von LED und Laserdioden (LD) für den blauen und ultravioletten Spektralbereich eingesetzt [nak00]. Zur industriellen Fertigung werden weitestgehend nur CVD-Verfahren verwendet. Für wissenschaftliche Untersuchungen – insbesondere der Oberflächeneigenschaften der Gruppe-III-Nitride – wird häufig auch die MBE eingesetzt. Zum Wachstum von GaN mittels MBE kann die gleiche Stickstoff-Plasma-Quelle wie bei der Herstellung von dotierten ZnSe verwendet werden. Prinzipiell existieren drei Methoden zur Herstellung von Gruppe-III-Nitriden für die MBE: Hochfrequenz-Plasma-Dissoziation von  $\text{N}_2$  (rf-Quellen), Mikrowellen-Cyclotron-Resonanz-Anregung von  $\text{N}_2$  (ECR-Quellen) und die thermische Zerlegung von Ammonium-Gas [ort98]. Die Stickstoffradikale, die in den entsprechenden Quellen erzeugt werden können, zeigen eine hohe Reaktivität mit Ga, Al und In. Dabei treten die entstehenden Kristalle der Gruppe-III-Nitride sowohl in hexagonaler (z.B.  $\alpha$ -GaN) als auch kubischer Form (z.B.  $\beta$ -GaN) auf. Pionierarbeit in der MBE von Gruppe-III-Nitriden mit AlGaN wurde von Yoshida *et al.* [yos79,yos82,

yos83a,yos83b] geleistet. Der erfolgreiche Einsatz von einer ECR-Quelle bzw. einer kommerziellen rf-Plasmaquelle zur Erstellung von Gruppe-III-Nitriden wurde zuerst von Sitar *et al.* [sit90] und Hoke *et al.* [hok91] berichtet. Ein Nachteil dieser Quellen scheint darin zu liegen, daß sie nicht nur atomaren Stickstoff sondern auch Ionen erzeugen. Diese können für die Defektbildung in den Schichten verantwortlich sein [ort98]. Durch magnetische oder elektrische Felder können diese geladenen Teilchen abgelenkt werden, was die optischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle verbessert [mol94].

Häufig werden (0001) Saphir oder auch SiC als Substrate für die Schichten verwendet. Sie bieten wegen der geringen Gitterfehlانpassung (z.B. 14.8% für Saphir und 3.3% für SiC zu GaN [nak00; S. 111]) und der vergleichbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu den Kristallen der Gruppe-III-Nitride eine gute Voraussetzung für die epitaktische Abscheidung der Schichten [ort98]. Ebenso werden auch kubische Kristalle wie GaAs und Si als Substrate verwendet, da eine Schichtabscheidung der Nitridkristalle in der Zinkblende-Struktur dadurch begünstigt werden kann [ort98]. Obwohl die wurzitische Phase der Nitridkristalle thermodynamisch stabiler ist [ort98; S. 5], werden von kubischen Nitridkristalle prinzipiell einige Vorteile erwartet. Der Zinkblende-Polytyp von Gruppe-III-Nitriden soll bessere elektronische Eigenschaften besitzen, da durch die höhere Kristallsymmetrie insgesamt die Phononstreuung reduziert wird [str92]. Einige Autoren erwarten auch bessere Dotierungsmöglichkeiten für die kubischen Kristalle [str92]. Die geringe kristalline und strukturelle Qualität insbesondere der kubischen Nitridkristalle erschwert jedoch die Nutzung dieser Vorteile. Eindeutig haben kubische Kristalle bessere Beschaffenheit zum Spalten der Proben gegenüber den hexagonalen Kristallen, was einen Vorteil zur Herstellung von Kavitäten für Laserdioden bietet.

Das MBE-Wachstum von qualitativ guten Nitridschichten wird häufig unter stickstoffreicher Atmosphäre durchgeführt, der Wachstumsprozeß bzw. die Depositionsrate wird aber im wesentlichen durch das Angebot und den Fluß des Gruppe-III-Elements bestimmt. Mit den obengenannten ECR- und rf-Plasmaquellen können so Wachstumsraten bis zu  $0.6 \mu\text{m h}^{-1}$  erreicht werden [ort98]. In den meisten Fällen kann jedoch bei der Abscheidung der Nitridschichten kein zwei-dimensionales Wachstum erzielt werden. Einige Autoren machen die hohe Schmelztemperatur der Nitride (z.B.  $\sim 2500^\circ\text{C}$  von GaN) dafür verantwortlich [ort98]. Die typischen Wachstumstemperaturen für Nitride ( $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ) liegen weit unterhalb dieser Schmelztemperatur und reduzieren z.B. dadurch die Beweglichkeit der Ga-Atome auf der wachsenden GaN-Oberfläche.

In dieser Arbeit werden die Schichteigenschaften von GaN auf GaAs(100)- und Si(111)-Oberflächen untersucht. Daher werden einige der wichtigen physikalischen Eigenschaften und Parameter von GaN in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt. In Tab. 2.2.7 werden die für die Raman-Spektroskopie wichtigen Phononmoden von  $\alpha$ -GaN und  $\beta$ -GaN angegeben. Diese Daten stammen von Ergebnissen, die aus Messungen an GaN/GaAs-Heterostrukturen

ermittelt wurden [sie95,str92]. Bemerkenswert ist, daß die  $E_2(\text{low})$ -Mode bis jetzt nur bei wurzitischen Kristallen mit guter struktureller Qualität beobachtet wurde.

Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300\text{K})$	3.20 eV	[str92, Tab. VII]
$E_g(T \text{ in K})$	$3.302 - 6.697 \times 10^{-4} T^2 / (T + 600)$ eV	[ort98 und Ref. darin], siehe weitere auch Kap.2.1.5
Gitterparameter $a_{\text{cubic}}$	4.531 Å	[str92, Tab. VII]
therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$4.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[dlr95]
Brechungsindex $n(400 \text{ nm})$ und $n(E=0.7...3.3 \text{ eV})$ bei 300 K	2.50; $n(E) = [1 + 148 / (38.3 - E^2)]^{1/2}$	[nak00 und Ref. darin]

**Tab. 2.2.5:** *physikalische Parameter von kubischem GaN.*

Physikalische Größe	Wert	Quelle
Bandlücke $E_g(300\text{K})$	3.39 eV	[str92, Tab. II]
$E_g(T \text{ in K})$ und Temperaturabhängigkeit der Bandlücke $E_g$	$3.503 - 5.08 \times 10^{-4} T^2 / (T + 996)$ eV (für $T < 295 \text{ K}$ ); $3.503 - 0.121 / [\exp(316/T) - 1]$ eV (für $T < 390 \text{ K}$ ) $- 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ (für $RT < T < 900 \text{ K}$ )	[mon74], [kor96], [zub95]
Gitterparameter $a$	3.189 Å	[str92, Kap. II]
Gitterparameter $c$	5.185 Å	[str92, Kap. II]
therm. Ausdehnungskoeff. $\alpha$	$5.59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ( $\Delta a/a$ bei 300 K) $3.17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ( $\Delta c/c$ bei 300 K) $7.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ( $\Delta c/c$ bei $> 700 \text{ K}$ )	[str92, Kap. II]
Brechungsindex $n(3.38 \text{ eV})$ bei 300 K	2.67	[str92, Kap. II]

**Tab. 2.2.6:** *physikalische Parameter von hexagonalem GaN.*

Hexagonale Moden	$E_2(\text{low})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2(\text{high})$	$A_1(\text{LO})$	$E_1(\text{LO})$
Frequenzen / $\text{cm}^{-1}$	144	533	561	570	735	742
Kubische Moden			TO		LO	
Frequenzen / $\text{cm}^{-1}$			555		740	

**Tab. 2.2.7:** *Raman-Moden von kubischem und hexagonalem GaN bei RT nach [sie95,str92].*

## 3 Experimentelle Versuchsanordnung

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Komponenten des Versuchsaufbaus für die *in situ*- und *ex situ*-Raman-Experimente vorgestellt. Dazu wird zunächst der optische Aufbau beschrieben. Auf die experimentellen Möglichkeit des *online*- und *in situ*-Monitoring des MBE-Wachstums der Nitride bzw. der Stickstoffdotierung von Halbleiter wird näher eingegangen. Eine Darstellung der MBE-Kammer und dessen apparative Komponenten (wie z.B. rf-Plasmaquelle) wird vorgenommen. Abschließend werden einige weitergehende bzw. zusätzlich durchgeführte experimentelle Methoden angerissen, die teilweise komplementär zur Raman-Spektroskopie verwendet (Photolumineszenz-Spektroskopie) bzw. durch die zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur (LEED) gewonnen wurden.

### 3.1 Raman-Spektrometer

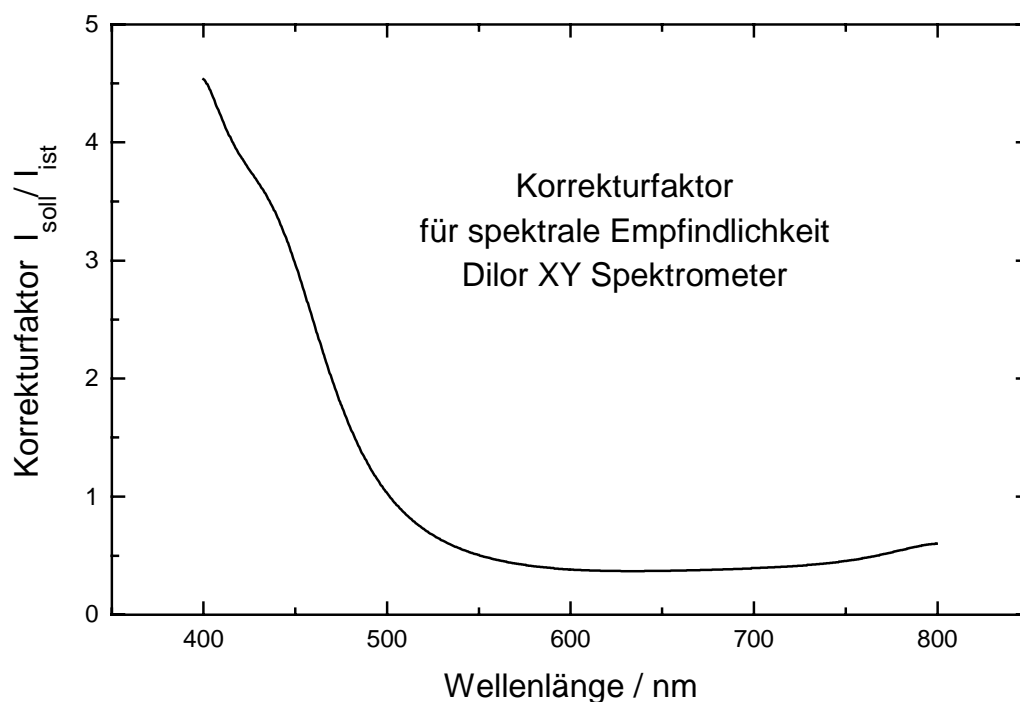
Das Kernstück des experimentellen Aufbaus ist das Raman-Spektrometer Dilor XY. Es kann optional in zwei Konfigurationen genutzt werden. Einerseits können Proben unter einem Mikroskop untersucht werden (Mikro-Raman) und andererseits in einer Makro-Konfiguration, die es erst ermöglicht, auch *online*-Untersuchungen an Schichten während des Wachstumsprozesses durchzuführen. Bei der Mikro-Raman-Konfiguration ( $\mu$ -Raman) wird das anregende Laserlicht über das Objektiv eines Mikroskops auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Gleichzeitig wird das gestreute Licht auch wieder über das Objektiv aufgesammelt und auf den Eintrittspalt des 3-Gitter-Monochromators abgebildet. Die Fokusgröße des Lasers auf der Probe beträgt hier ca. 1  $\mu\text{m}$ . Eine orts aufgelöste Raman-Untersuchung ist damit möglich und wird dahingehend unterstützt, daß der Probentisch des Mikroskops in x-y-Richtung durch Schrittmotoren mit 100 nm Schrittweite bewegt werden kann.

Die zweite Konfiguration, die im wesentlichen hier Anwendung findet, ist die schon genannte Makro-Raman-Spektroskopie. Der Laser wird durch eine Linse mit der Brennweite von 200 mm auf die Probe, die sich in der MBE-Kammer befindet, fokussiert. Das gestreute Licht der Probe wird hingegen durch ein an der UHV-Kammer vakuumseitig angebrachtes Sichtfenster (siehe Kap. 3.2) über einen Achromaten mit der Brennweite 100 mm von der Probe eingesammelt und auf den Eintrittspalt der Monochromators abgebildet. Durch die vakuumseitige Montage des Fensters ist der Abstand zwischen Achromat und Probe so klein wie möglich gehalten worden und somit wird ein möglichst großer Aperturwinkel erzielt. Dies erhöht die detektierte Intensität der Raman-Streuung der Probe erheblich. Da die hier untersuchten Halbleiter einen großen Brechungsindex besitzen, ist der effektive Öffnungswinkel innerhalb der Halbleiterschicht kleiner als dieser Aperturwinkel, und die

erforderliche Rückstreugeometrie für die Raman-Spektroskopie bleibt im wesentlichen erhalten. Die geringe Abweichung von dieser Geometrie aufgrund des Öffnungswinkels kann vernachlässigt werden. Die Verwendung eines Achromaten ist notwendig, um eine Wellenlängen unabhängige Fokussierung auf den Eintrittspalt zu erreichen. Zur spektralen Zerlegung des Lichtes wird der gleiche 3-Gitter-Monochromator wie bei der Mikro-Raman-Spektroskopie benutzt.

Das Raman-Spektrometer Dilor XY besteht aus einem Dreifach-Gittermonochromator, der mit einer CCD-Kamera ausgestattet ist. Letztere ermöglicht erst die Applikation des Spektrometers für die *online*-Experimente. Dadurch, daß das spektral zerlegte Licht auf die 1024-Pixel-breiten CCD-Kamera abgebildet wird, lassen sich alle Frequenzen des gewünschten Spektrums simultan einlesen, ohne das kalibrierte Gitter des Monochromators verfahren zu müssen. Die Kalibrierung wird vor jedem Experiment durchgeführt; dabei wird die Wellenlänge des anregenden Lasers als Nullpunkt der Raman-Spektren gewählt. Die Kalibrierung und das Einlesen sowie die automatische, sequentielle Abspeicherung der Spektren während des Experiments kann mit der von Dilor mitgelieferten Software durchgeführt werden. Die Integrationszeit einzelner Spektren kann zwischen 0.1 Sekunden bis mehrere Minuten gewählt werden. Für die meisten der hier beobachteten Prozesse reicht eine Speicherung der Spektren nach jeder Minute aus. Zur Auswertung der Spektren und der späteren Darstellung der Spektren werden mehrere Einzelspektren nachträglich über einen Zeitraum von  $\leq 20$  min gemittelt, um ein hinreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Wachstumsprozesse müssen dementsprechend langsam durchgeführt werden. Da während eines Experiments keine Veränderungen am Spektrometer vorgenommen werden und die Raumtemperatur des Labors durch eine Klimaanlage auf  $1^{\circ}\text{C}$  genau geregelt wurde, ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit einzelner Spektren gegeben. Daher kann die Vielzahl der einzelnen Spektren eines mehrstündigen Prozesses untereinander mit einer hohen Genauigkeit verglichen werden.

Die spektrale Auflösung des Monochromators wird durch verschiedene Faktoren wie die verwendete Wellenlänge, Anzahl und Abstand der Gitterstriche sowie die Fokusslänge des Monochromators und die Spaltöffnungen des Eintritt- und Austrittspaltes bestimmt. Für das Dilor-Spektrometer kann daraus eine Auflösung berechnet werden, die typischerweise zwischen  $2\text{ cm}^{-1}$  und  $5\text{ cm}^{-1}$  liegt. Dabei wurden in der Regel Spaltöffnungen mit einer Weite von  $100\text{ }\mu\text{m}$  benutzt. Die so erzielte spektrale Auflösung ist daher nicht besonders hoch, aber es können hinreichend intensive Raman-Signale auch schon für sehr dünne Halbleiterschichten detektiert werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in einem einzelnen Spektrum zwei unterschiedliche Strukturen (Peaks) zwar nur mit oben genannter spektraler Auflösung präzise von einander getrennt werden können. Jedoch in zeitlich aufeinander folgenden Spektren können Veränderungen (z.B. Frequenzverschiebungen von Phononmoden) noch weit unterhalb dieser Auflösungsgrenze bis hin zu ca.  $0.4\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dies ist letztendlich durch die 1024 Pixel der CCD-Kamera horizontal zum Gitter und durch den zu messenden spektralen Bereich (typischerweise zwischen  $150\text{ cm}^{-1}$  und  $650\text{ cm}^{-1}$ ) festgelegt.



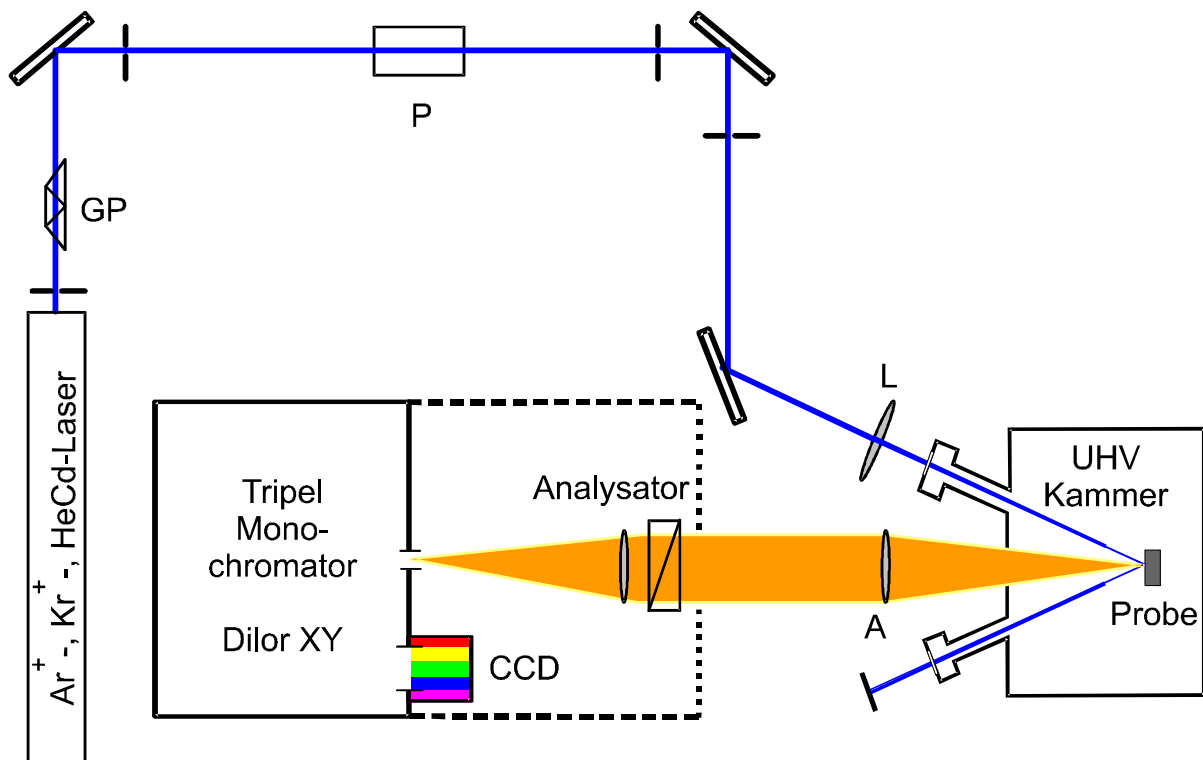
**Abb. 3.1.1:** Intensitäts-Korrekturfaktor für Dilor XY Spektrometer (Makro-Konfiguration). Entsprechend der Anregungswellenlänge (Abszisse) müssen die Spektren mit dem Faktor (Ordinate) multipliziert werden, um eine Vergleichbarkeit der Spektren für unterschiedliche Wellenlängen zu erzielen.

Durch eine spezielle UV-empfindliche Beschichtung der CCD-Kamera eignet sie sich gut zur Analyse der resonanten Raman-Spektren von breitbandigen Halbleitern. Es muß aber berücksichtigt werden, daß das Gitter des Monochromators ebenfalls eine stark von der Wellenlänge abhängige Empfindlichkeit besitzt, und hierdurch die Möglichkeit der Raman-Spektroskopie auf Wellenlängen größer als ca. 400 nm beschränkt ist. Die Empfindlichkeit der Apparatur wird ebenfalls durch weitere optische Komponenten wie Fenster und Linsen bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Empfindlichkeitsbestimmung für die gesamte Versuchsanordnung in Makro-Konfiguration anhand einer Halogenlampe mit bekannter spektraler Intensitätsverteilung durchgeführt. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Intensitäten der Spektren auch bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge möglich. Die Wellenlängenabhängigkeit des verwendeten Korrekturfaktor ist in Abb. 3.1.1 wiedergegeben. Deutlich ist zu erkennen, daß bei einer Anregung mit Wellenlängen  $< 500$  nm die Monochromatorempfindlichkeit drastisch abnimmt und die gemessene Intensität der Spektren mit einem größeren Faktor korrigiert werden müssen.

Um das Signal-Rausch-Verhältnis zusätzlich zu erhöhen, wird der Dilor-Monochromator in subtraktiver Konfiguration genutzt. Diese Konfiguration eines Dreifach-Gitter-monochromators ist eine häufig verwendete Methode [kuz98]. Eine Blende wird dabei zwischen Vormonochromator und Spektrograph als Bandpaß benutzt, um unerwünschtes Streulicht herauszufiltern.

Zu dem optischen Aufbau gehören drei Gas-Laser ( $\text{Ar}^+$ -,  $\text{Kr}^+$ -, HeCd-Laser). Hiermit kann durch die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Laserlinien ein weiter spektraler Bereich zur Anregung der Probe abgedeckt werden (793.1 nm bis 325 nm). Die UV-Linie 325 nm des HeCd-Laser kann aus den genannten Gründen der Empfindlichkeit des Monochromators nicht mehr zur Raman-Spektroskopie genutzt werden. Sie ist aber sehr nützlich, um Proben weit oberhalb ihrer Bandlücke anzuregen, um damit die Photolumineszenz (PL) der Probe, die unterhalb der Energielücke abgestrahlt wird, mittels eines zusätzlichen Monochromators zu detektieren. Dieser zusätzliche Monochromator besteht aus zwei wahlweise verwendbaren holographischen Gittern mit 150 bzw. 600 Strichen/mm. Dieser Monochromator ist in dem Spektrometer Dilor XY integriert und nutzt ebenfalls die CCD-Kamera zur Aufzeichnung der Spektren.

In Abb. 3.1.2 ist schematisch der optische Aufbau der Makro-Konfiguration für die Raman-Monitoring-Experimente wiedergegeben. Ein Gradsichtprisma (GP) hinter dem Laser sorgt dafür, daß Plasmalinien, die durch spontane Lichtemission im Gas des Lasers entstehen, herausgefiltert werden und sich nicht störend auf die Raman-Spektren auswirken. Vor der Probe ist ein Polarisator (P) zur Festlegung der Polarisation des einfallenden Lichtes montiert. Wie oben beschrieben wird das Licht mit der Linse (L) auf die Probe fokussiert. Die Probe ist auf einem Probenträger der später beschriebenen UHV-Kammer angebracht. Der Achromat (A) sammelt das Streulicht der Probe. Intern im Monochromator vor dem Eintrittspalt befindet sich ein wechselbarer Polfilter (Analysator), der die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichtes festlegt. Ein internes Linsensystem fokussiert dann dieses Streulicht auf den Eintrittspalt des eigentlichen Monochromators.



**Abb. 3.1.2:** *Optischer Aufbau der Makro-Konfiguration für das Raman-Monitoring.*

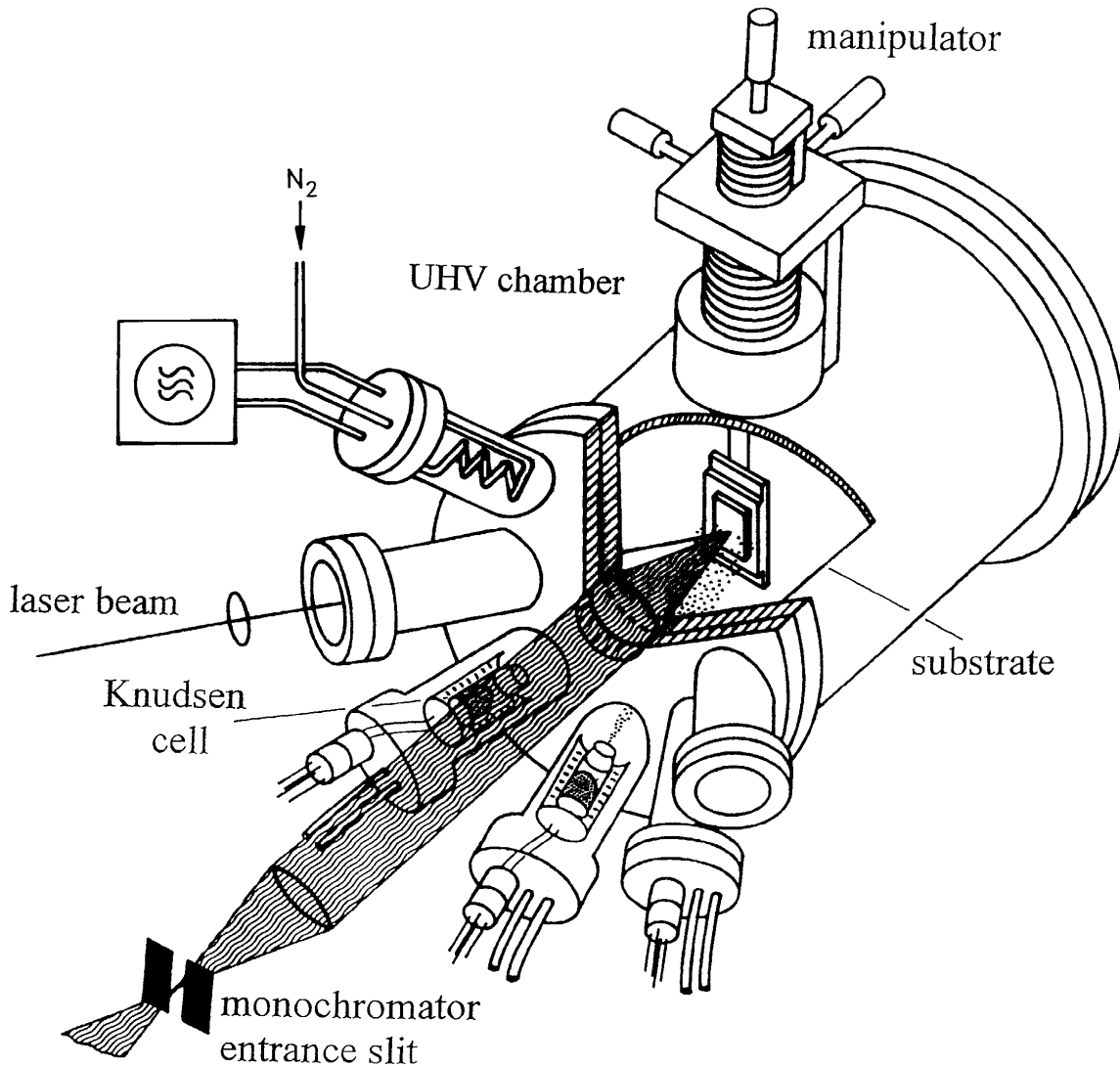


## 3.2 MBE-Kammer

Die beim *online*- und *in situ*-Raman-Monitoring verwendete MBE-Kammer zur Herstellung epitaktischer Schichten wird im folgenden Abschnitt vorgestellt und eine schematische Darstellung der Kammer mit Innenansicht ist in Abb. 3.2.1 wiedergegeben.

Die UHV-Kammer ist speziell für das genannte Raman-Monitoring konzipiert worden. Dabei ist ein horizontales Konzept bevorzugt worden. Auf einer horizontalen Achse sind folgende Komponenten angeordnet: (a) an der Frontseite die multifunktionalen Flanschanschlüsse (Clusterflansch) für mehrere Sichtfenster sowie die sternförmig verteilten Anschlüsse für Verdampferzellen, (b) in der Mitte ein Manipulator mit Probenträger/-heizung und (c) abschließend eine an der Rückseite angebrachte Vier-Gitter-LEED-Optik. Die horizontale Achse entspricht der optischen Achse des Monochromators am Eintrittspalt. Die Sichtfenster und Anschlüsse des Clusterflansches sind so angebracht, daß sie auf ein gemeinsames Zentrum in der UHV-Kammer gerichtet sind. An diesem zentralen Punkt, der ebenfalls auf der horizontalen Achse der Kammer liegt, wird die Probe durch den Manipulator gebracht. Ein Sichtfenster, das aus Saphir besteht, wird als Eintrittsfenster für den Laserstrahl, der auf die Probe gerichtet ist, genutzt. Saphir hat den Vorteil, daß auch noch für die hochenergetische Laserlinie des HeCd-Lasers (325 nm) eine hinreichende optische Transmission gegeben ist und daher die Möglichkeit besteht, diese Linie zur Anregung oberhalb der Bandlücke breitbandiger Halbleiter für PL-Messungen zu nutzen. Ein weiteres Sichtfenster, das konzentrisch zur horizontalen Achse der Kammer liegt, ist an der Innenseite der Kammer gegenüber des Probehalters/Manipulator angebracht und dient als Beobachtungsfenster für den Monochromator. Damit ist es möglich, von der Atmosphärenseite mit einer Sammellinse bis auf ca. 100 mm an die Probe heranzukommen und damit unter einem Aperturwinkel von  $28^\circ$  das Streulicht der Probe zu sammeln. Als Sammellinse wird wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben der Achromat benutzt.

Die Kammer hat üblicherweise vor der Epitaxie einen Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar, der nach einem 24-stündigen Ausheizen der Kammer über Ionengerätter- und Turbomolekularpumpen sowie Titansublimationspumpe erzeugt werden kann. Es besteht die Möglichkeit am Clusterflansch 3 Knudsen-Zellen, aus denen Feststoffe thermisch verdampft werden, anzubringen. In den später beschriebenen Experimenten werden diese Knudsen-Zellen mit ZnSe, ZnS und Ga beschickt. Das Verdampfen von chemischen Elementen wie Ga aus solchen Knudsen-Zellen ist eine übliche Methode der MBE [lüt98; Tab. 2.2], die Verwendung hingegen von chemischen Verbindungen ist seltener vertreten [ohk95]. Teilweise ist es von Vorteil direkt aus einer chemischen Verbindung die Materialien zu verdampfen (Compound-Source), weil dies die Anzahl der benötigten Knudsen-Zellen reduziert, jedoch wird das Ausgangsmaterial nur in einem stöchiometrischen Verhältnis



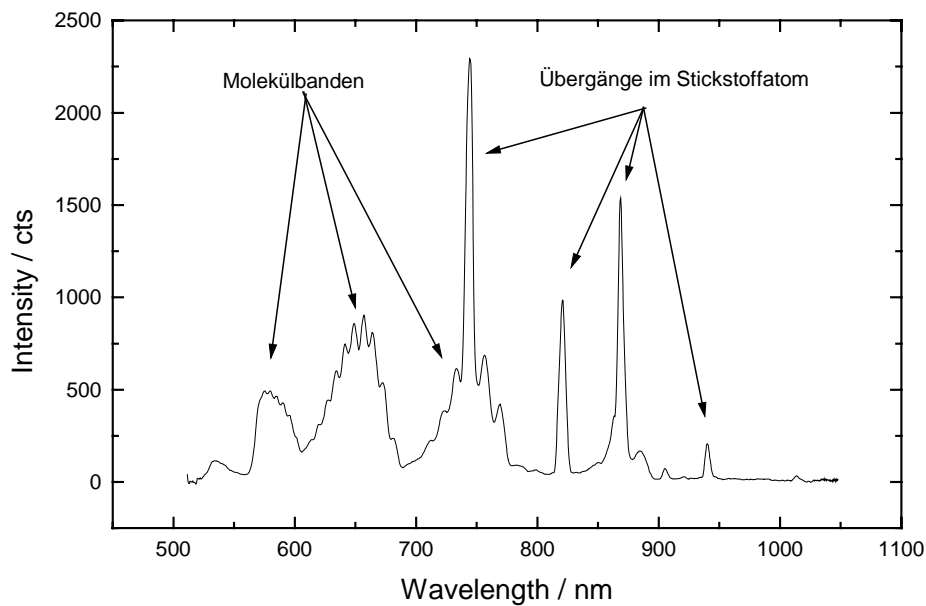
**Abb. 3.2.1:** Schematische Darstellung der MBE-Kammer mit entsprechendem Schnitt, um den Probenhalter sichtbar zu machen.

verdampft. Zur Verdampfung der Materialien aus den Bornitridtiegeln der Knudsen-Zellen werden Widerstandsheizungen benutzt. Die Temperatur eines Tiegels wird an dessen Unterseite durch ein PtRh-Pt-Thermoelement gemessen. Die Temperaturregelung findet über einen externen PID-Regler statt und die Solltemperatur wird hierdurch mit der Genauigkeit von  $\pm 1\text{K}$  konstant gehalten. Eine detaillierte Beschreibung der Knudsen-Zellen ist in der Dissertation von D. Drews [dre94; Kap. 3.2] zu finden.

Des weiteren ist an dem Clusterflansch eine Stickstoff-Plasma-Quelle angebracht, dessen Mündung ebenfalls wie bei den Knudsen-Zellen auf den Mittelpunkt der Kammer gerichtet ist. Zur Erzeugung von Nitridschichten sowie zur Herstellung von p-leitenden ZnSe-Schichten wird reaktiver, atomarer Stickstoff benötigt [kur95,ort98; S. 13f. und Referenzen hierin]. Um diesen bei der MBE zur Verfügung zu stellen, wurden speziell dafür konzipierte Quellen (Electron Cyclotron Resonance (ECR)-Quellen und Radiofrequenz-(rf)-Quellen) entwickelt. Bei der hier verwendeten Plasmaquelle handelt es sich um eine rf-Quelle der Firma SVT

(Modell 4.5). Ihre Funktionsweise beruht auf Stoßionisation von Gasmolekülen bei gleichzeitiger Mikrowellenanregung, die eine resonante Verstärkung der Molekülbewegung bewirkt. Somit wird die Dissoziation der Moleküle in ihre atomaren Bestandteile ermöglicht [kim97a,kim97b,hov95,par92]. Die Quelle kann optional mit verschiedenen Gasen ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ ) genutzt werden, wobei hier in den experimentellen Ausführungen ausschließlich  $\text{N}_2$ -Gas verwendet wurde. Der Mikrowellen-Resonatorraum (pyrolytischer Bornitridtiegel) wird dabei mit dem  $\text{N}_2$ -Gas durchströmt. Das Gas kann atmosphärenseitig über einen elektronisch gesteuerten Flußregler (FC-7700 AERA Japan Ltd.) mit 0.3 sccm bis 15 sccm (0.3 ... 15 ml/min) in die Quelle eingelassen werden. Durch die UHV-seitige Einkopplung des Hochfrequenzfeldes (13.56 MHz) mittels einer Spule, die radial den BN-Tiegel umschließt, kann ein Stickstoffplasma gezündet und stabil zum Brennen gebracht werden. Über einen abstimmbaren Schwingkreis kann durch einen externen Drehkondensator die Einkopplung des Hochfrequenzfeldes optimiert werden, so daß verstärkt die N-N Bindungen des Gases aufgebrochen werden und atomarer Stickstoff in dem Plasma vorhanden ist. An der Rückseite dieser Quelle befindet sich ein kleines Sichtfenster. Über eine dort angebrachte Glasfaser können mittels eines kompakten Zusatzspektrometers im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1050 nm die Emissionsspektren des Plasmas direkt aufgezeichnet werden. Anhand dessen kann der Anteil des atomaren zu molekularen Stickstoff im Plasma abgeschätzt werden (siehe Abb. 3.2.2). Die intensiven scharfen Emissionspeaks bei 745 nm, 821 nm und 869 nm entsprechen den elektronischen Übergängen des atomaren Stickstoffs ( $3s^4\text{P}-3p^4\text{S}^0$ ,  $3s^4\text{P}-3p^4\text{P}^0$  und  $3s^4\text{P}-3p^4\text{D}^0$ ) [kim97a]. Die restlichen breiten und strukturierten Banden zählen zu einer Serie von molekularen Übergängen ( $\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$ ).

Vakuumseitig ist die Öffnung der Quelle auf die Probe in einem Abstand von 100 mm gerichtet. Für diese Öffnung stehen optional zwei unterschiedliche Blenden zur Verfügung. Die Blenden bestehen ebenfalls aus pyrolytischem Bornitrid. Eine besitzt ein konzentrisches Loch ( $\varnothing$  2.54 mm); die zweite Blende hat 37 kleine Löcher (jeweils  $\varnothing$  0.3 mm), die mit einem Abstand von ca. 2.5 mm untereinander symmetrisch auf der Blende verteilt sind.



**Abb. 3.2.2:** Optische Übergänge des angeregten Stickstoffplasmas bei einer Leistung von 400 W und einem Fluß von 4 sccm. Die intensiven und scharfen Übergänge repräsentieren den atomaren Stickstoff (siehe Text).

Um die Plasma-Initialzündung zu erreichen, muß in der Quelle eine hinreichend hohe Dichte an Gasmolekülen herrschen. Dies wird in der Regel bei einem Druck von  $p = 1 \times 10^{-3}$  mbar bis  $2 \times 10^{-3}$  mbar erzielt. Auch für den dauerhaften Betrieb der Plasmaquelle darf der Teilchenstrom ein Minimum nicht unterschreiten, so daß in der Vakuumkammer während der MBE ein Mindestdruck von  $10^{-4}$  mbar herrscht. Die Moleküle sind in dem Plasma teilweise ionisiert, dissoziiert oder angeregt. Da die Zusammensetzung des Plasmas eine entscheidende Rolle bei der Epitaxie von Halbleiterschichten spielen kann, wurden hier erstmalig die Plasmaprodukte der rf-Quelle über eine spezielle Ionenfalle (TITAP = Transverse Ionen Trap Apparatus) analysiert. TITAP ist ein eigens zur Analyse von Ionen bzw. Ionen aus Reaktionsprodukten entwickeltes 3-Kammer-Vakuumsystem [hau96], an dem Ionen- oder Atomquellen wie die SVT 4.5 angebracht und untersucht werden können. Über die Reaktionsrate bekannter spezifischer chemischer Reaktionen kann durch den zeitlichen Verlauf der Reaktion die Konzentration der Ausgangsprodukte der Plasmaquelle bestimmt werden. Zunächst wird in der Ionenfalle (Kammer 1) eine bestimmte Konzentration von Primärionen (Kammer 2) erzeugt und gespeichert. Danach werden Teilchen aus der Plasmaquelle ebenfalls in die Kammer 1 eingelassen. Nach einer definierten Reaktionszeit werden die Reaktionsprodukte in Kammer 3 geleitet. Dort wird die Konzentration der bekannten Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer gemessen und auf die Edukte zurückgeschlossen. In Abb. 3.2.3 sind die  $[N]$ -,  $[N_2]$ -Konzentration sowie der entsprechende Dissoziationsgrad für die rf-Quelle SVT 4.5 in Abhängigkeit der rf-Leistung und des

Stickstoffflusses wiedergegeben. An der hellen Farbe der ersten Graphik in Abb. 3.2.3 ist zu erkennen, daß die höchste absolute Ausbeute an atomaren Stickstoff bei maximaler rf-Leistung (500W) und einem Fluß von 4 sccm erreicht wird. Bei gleichen Parameter wird jedoch auch eine hohe Konzentration von molekularen Stickstoff festgestellt. Der höchste Dissoziationsgrad des Stickstoffs ist bei einem Fluß  $\leq 2$  sccm und einer rf-Leistung von 375 W bis 500 W zu verzeichnen.

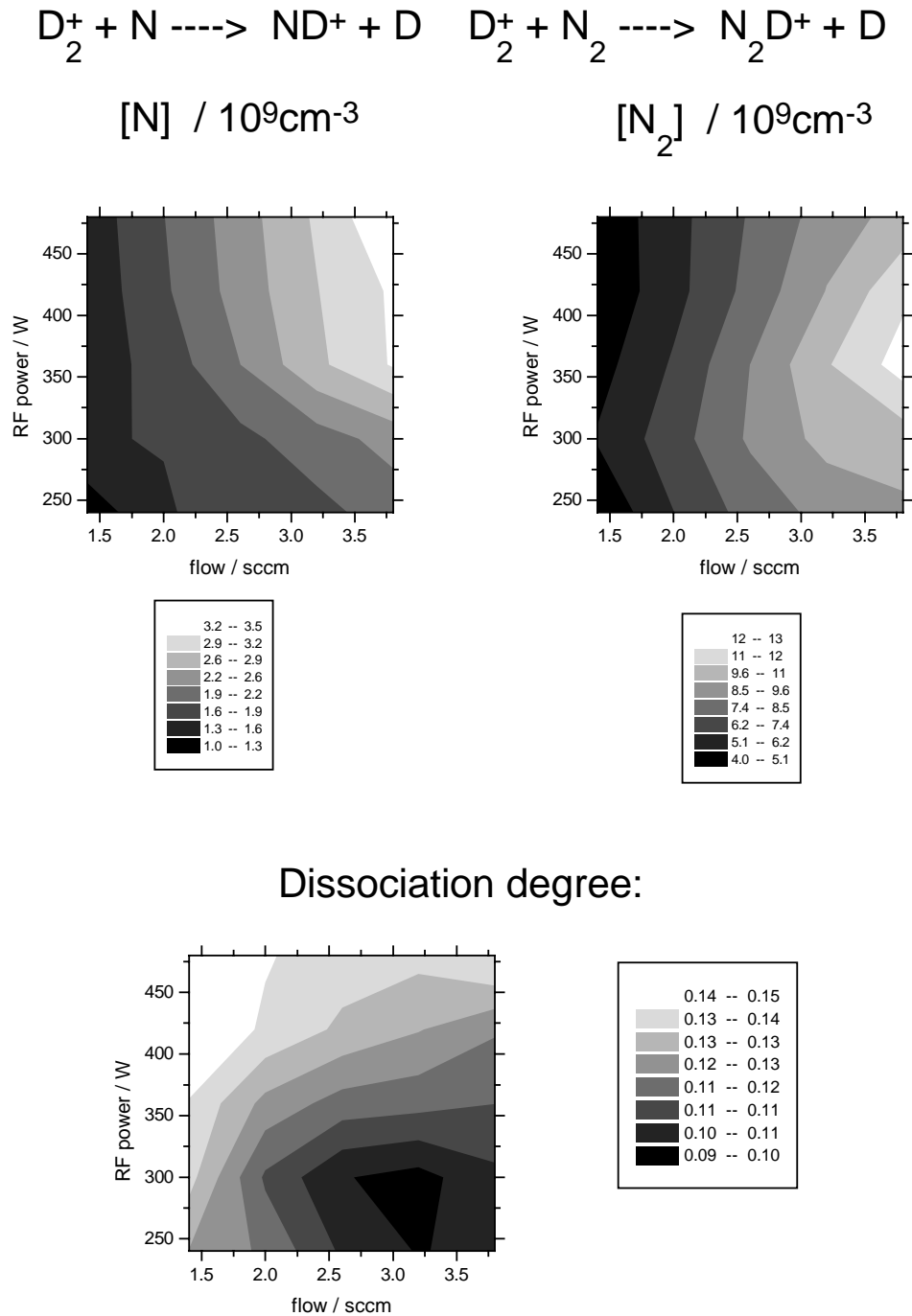
Die MBE-Kammer ist weiterhin mit einem Proben-Manipulator ausgestattet. Der Manipulator der Firma Vacuum Generators bietet die Möglichkeit, die auf den Probenhalter aufgebrachte Probe in alle Raumrichtungen translatorisch um einige Zentimeter zu bewegen. Hierdurch kann die Geometrie für das Raman-Monitoring (Laserstrahl, Streulicht, Knudsen-Zellen etc.) optimal justiert werden. Zusätzlich existieren noch zwei Rotationsachsen des Manipulators. Die eine Achse dient dazu, die Probe um ihre Flächennormale zu rotieren (z.B. für entsprechende Raman-Konfigurationen). Mit der zweiten Rotationsmöglichkeit um die Achse parallel zur Probenhalteroberfläche kann die Probe im Vakuum der Rückseite der Kammer zugewandt und somit weiteren Untersuchungsmethoden unterzogen werden (z.B. LEED). Der Probenhalter des Manipulators ist mit einer Wolfram-Widerstandsheizung ausgestattet. Somit können Proben an ihrer Oberfläche maximal bis auf eine Temperatur von 850<sup>0</sup>C geheizt werden. Zur Temperaturkontrolle sind zwei NiCr-Ni-Thermoelemente an dem Probenhalter angebracht, die die Widerstandsheizung über einen externen PID-Regler ansteuern. Auch hier kann die Temperatur bis zu einer Genauigkeit von  $\pm 1$ K konstant gehalten werden.

Seitlich auf der Höhe des Manipulators ist an der UHV-Kammer eine Schleusenkammer, die über ein Schieberventil abgetrennt werden kann, angebracht (in der Abbildung nicht wiedergegeben). Durch eine integrierte Transferstange, die bei geöffneten Schieberventilen bis zum Probenhalter des o.g. Manipulators reicht, kann über diese Kammer eine Probe in die MBE-Kammer eingeschleust werden. Hierzu kann diese Kammer über ein Drehschieber/Turbopumpen-System innerhalb von 30 Minuten von Atmosphärendruck auf einen Druck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar gebracht werden. Hierdurch läßt sich ein schneller Probentransfer und -wechsel ausführen. Die Probe ist hierzu auf einen Molybdän-Probenträger durch Befestigungsschrauben montiert und kann mittels einer Transferstange zusammen mit dem Probenträger unter zwei Klammern des Probenhalters des Manipulators geschoben werden. Probenträger und Transferstange sind hierzu miteinander verschraubt, lassen sich aber von außen durch Drehen der Stange von einander trennen. Der Molybdän-Probenträger ist hinreichend groß, daß auch gleichzeitig zwei Proben eingespannt werden können. Hiermit hat man die Möglichkeit, z.B. eine Referenzprobe zu verwenden.

An der gegenüberliegenden Seite des Clusterflansches der UHV-Kammer ist eine Vier-Gitter-LEED-Optik (Low Energy Electron Diffractometer) angebracht, die ebenfalls zur Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eingesetzt werden kann. Eine Probenanalyse mit diesem System findet dadurch statt, daß die Probe über den Manipulator um 180<sup>0</sup> gedreht und zur LEED-Optik ausgerichtet werden kann. Standardgemäß wird die LEED-Optik zur

Überprüfung der Oberflächenrekonstruktionen der Substrate vor dem Wachstumsstart verwendet. AES wurde nur in einigen Fällen angewandt, in denen ein zusätzlicher Nachweis der chemischen Bestandteile der Halbleiterschichten notwendig war. In Kapitel 3.3.1 werden die physikalische Prinzipien dieser Methoden beschrieben.

Weitere Analysekomponenten sind direkt an der zentralen UHV-Kammer angebracht. So wird der Druck in der Kammer durch eine Bayert-Alpert- (Druckbereich  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-9}$  mbar) oder eine Extraktor-Druckmeßröhre ( $1 \times 10^{-9}$  bis  $5 \times 10^{-11}$  mbar) bestimmt. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QM 2000 von Leybold) zur Restgasanalyse sowie zur Bestimmung der Zusammensetzung der Prozeßgase wurde ebenfalls eingesetzt. Eine selbstgefertigte Quarzwaage kann direkt in die Nähe der Probe gefahren werden, um eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit der Wachstumsrate während der Epitaxie durchzuführen.



**Abb. 3.2.3:**  $[\text{N}]$ - und  $[\text{N}_2]$ -Konzentration (links und rechts oben) des Plasmagases der Quelle SVT 4.5 in Abhängigkeit von  $\text{N}_2$ -Fluß und Plasmaleistung. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen, die zur Bestimmung der Konzentrationen in der TITAP verwendet wurden, sind über den Bildern angegeben. Das untere Bild zeigt den daraus ermittelten Dissoziationsgrad.

### 3.3 Weitere Meßmethoden

Bereits bei der Beschreibung des Versuchsaufbaus in den vorangegangenen Kapiteln wurde erwähnt, daß zusätzliche Meßverfahren zur *in situ*-Charakterisierung der Proben genutzt werden können. Dies ist hier zum einen Low Energy Electron Diffraction (Elektronenbeugung niederenergetischer Elektronen) mittels der Vier-Gitter-LEED-Optik (SPECTRALEED der Firma Omicron), das an der Rückseite der MBE-Kammer angebracht ist, und zum anderen die Möglichkeit, das Spektrometer auch für Photolumineszenz(PL)-Messungen konfigurieren zu können. Das Prinzip der beiden Meßmethoden wird in diesem Abschnitt kurz erörtert.

#### 3.3.1 LEED-Optik

LEED wird dazu benötigt, über die Elektronenbeugung Informationen zur Geometrie der Oberfläche oder oberflächennahen Atomlagen einer Probe zu gewinnen. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, können hiermit Oberflächenrekonstruktionen getestet werden.

Niederenergetische Elektronen werden von einem Festkörper schon nach Durchstrahlung von wenigen Netzebenen absorbiert [iba88; Tafel I]. Daher werden LEED-Beugungsexperimente in Reflexionsanordnung durchgeführt. Dabei wird ausgenutzt, daß Elektronen ebenfalls einen Wellencharakter besitzen und ihnen die de Broglie'sche Wellenlänge entsprechend ihrer Energie  $E$  zugeordnet werden kann ( $\lambda = \sqrt{150.4/E}$ ,  $\lambda$  in Å und  $E$  in eV). Die elastisch rückgestreuten Elektronen gehorchen der Bragg-Bedingung, so daß in Abhängigkeit der Wellenlänge unter bestimmten Winkeln ein Streumaximum auftritt. Die rückgestreuten Elektronen können durch einen halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm (Collector), der gegenüber der Probe angebracht ist, aufgefangen werden. Der Fluoreszenzschirm wird an den Streumaxima zum Leuchten angeregt.

Dabei ist die Funktionsweise der LEED-Optik wie folgt. Durch Glühemission aus der Kathode emittierte Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder kollimiert und durch ein Apertur- und Linsensystem auf die Probe fokussiert und beschleunigt. Die Beschleunigungsspannung kann variabel eingestellt werden (10 eV bis 1000 eV). Die Elektronen werden von der Oberfläche in Richtung Fluoreszenzschirm zurückgestreut. Zwischen Probe und Schirm befinden sich die Gitter der LEED-Optik. Zwei davon sind auf das gleiche Erdpotential gesetzt wie die Probe und die Aperturblende. Dadurch wird ein feldfreier Raum vor der Probe erzeugt, durch den die Elektronen ungestört zur Probenoberfläche gelangen und zurückgestreut werden können. Durch eine variable Spannung (Suppressor voltage) an den mittleren Gittern werden inelastisch gestreute Elektronen unterdrückt, die eine breite Energieverteilung unterhalb der Energie der elastisch gestreuten Elektronen aufweisen und über große Streuwinkel verteilt sind. Hierdurch wird



eine starkes Untergrundleuchten auf dem Fluoreszenzschirm vermieden. Der Schirm selber wird auf einer hohen positiven Spannung gehalten, damit die zu detektierenden Elektronen nachbeschleunigt werden und ausreichend stark auf dem Schirm leuchten. Diese bilden charakteristische Beugungsbilder der Oberfläche ab, die dem reziproken Oberflächengitter der Oberflächenrekonstruktion der Probe entsprechen. Beugungsbild und Oberflächenrekonstruktion besitzen die gleiche Symmetrie. Somit ist LEED ein geeignetes Mittel, die Oberflächensymmetrie zu testen.

### ***3.3.2 PL-Spektroskopie***

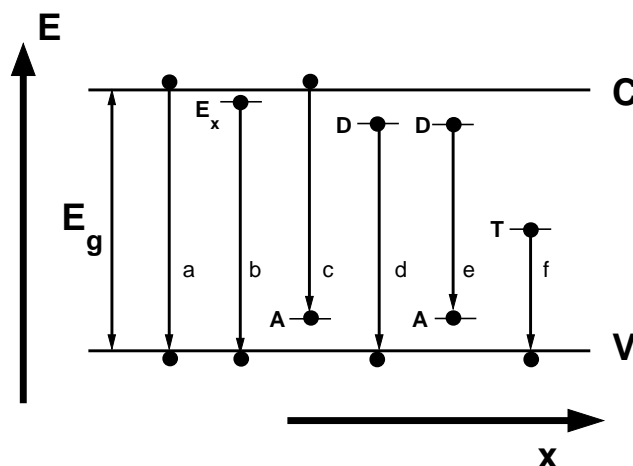
Die Photolumineszenz (PL) bei niedrigen Anregungsleistungen ist ebenfalls eine zerstörungsfreie optische Untersuchungsmethode, mit der man schnell wichtige Materialeigenschaften von Halbleitern erfassen kann. Die PL-Spektroskopie ist daher zur Charakterisierung von Halbleitern eine Standardmethode geworden, die es bei tiefen Temperaturen ( $T < 20\text{K}$ ) erlaubt, detailliert exzitonische Zustände zu untersuchen. Aber auch bei höheren Temperaturen ( $T \geq \text{RT}$ ) können in vielen Fällen die bandkantennahen Zustände beobachtet und somit die energetische Lage der Bandlücke bestimmt werden. Hier soll nur auf die grundlegenden optischen Prozesse, die bei der PL auftreten, eingegangen werden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau bestand nur eine aufwendige Möglichkeit, Proben bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs abzukühlen. Der Probenträger des Manipulators der MBE-Kammer kann zur Kühlung mit flüssigen Stickstoff durchflutet werden. Bei einer Temperatur von 77 K sind aber schon die meisten exzitonischen Zustände dissoziiert. Daher wurden keine PL-Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da sie keine wesentlich detaillierteren Ergebnisse liefern als PL-Messungen bei RT. Es soll auf eine ausführliche Beschreibung der einzelnen exzitonischen Zustände verzichtet werden. Eine Abhandlung hierüber ist in [pan71; Kap. 1-D und 6] zu finden. Da die wesentlichen PL-Experimente dieser Arbeit bei RT durchgeführt wurden, wird das temperaturabhängige PL-Verhalten von Halbleitern ebenfalls kurz behandelt.

Bei der Lumineszenz von Halbleitermaterialien handelt es sich um Emission von Photonen durch eine optische Rekombination von Elektron-Loch-Paaren, die durch äußere Anregung in ein Nichtgleichgewichtszustand gebracht wurden. Die Anregung kann über Photonen, Elektronen, chemische und thermische Energiezufuhr erreicht werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich ein Laser zur Anregung der Proben verwendet. Hierzu kann der gleiche optische Aufbau wie bei der Raman-Spektroskopie verwendet werden. Zur Anregung der breitbandigen Halbleiter wurde zu diesem Zweck die 325 nm-Linie des HeCd-Lasers (3.815 eV) benutzt. So werden Elektron-Loch-Paare mit einem weit höheren Energieabstand als ihre Bandlücke generiert [iba88; S. 321f]. Hiernach relaxieren die Elektronen und Löcher innerhalb von 0.1 ps

bis 1 ps über nichtstrahlende Übergänge an die Bandkante [gui92]. Je nach Halbleitermaterial können nun in einer Größenordnung von Nanosekunden [gui92] direkte oder indirekte Rekombinationen stattfinden. Bei direkten Übergängen findet die Rekombination am  $\Gamma$ -Punkt statt - also zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum des Halbleiters. Bei indirekten Halbleitern existieren auch Bandextrema an Stellen der BZ verschieden vom  $\Gamma$ -Punkt, so daß optische Übergänge nur mit einer Impulsänderung für die Elektron-Loch-Paare auftreten können. Im letzteren Fall wird der Impulsübertrag z.B. von Phononen übernommen. Im Weiteren werden nur noch direkte Übergänge betrachtet, da die hier behandelten Schichtmaterialien direkte Halbleiter sind.

In Abb. 3.3.1 sind die wichtigsten Rekombinationsprozesse von Elektron-Loch-Paaren von Halbleitern in einem Energieschema des Ortsraums wiedergegeben. Die einzelnen Übergänge sind wie folgt gekennzeichnet:

- (a) direkter Band-Band-Übergang (e,h)
- (b) Rekombination eines freien Exzitons (X) (kann nur bei tiefen Temperaturen aufgelöst und vom (e,h)-Übergang unterschieden werden)
- (c) Band-Akzeptor-Übergang (e,A $^\circ$ )
- (d) Donator-Band-Übergang (D $^\circ$ ,h)
- (e) Donator-Akzeptor-Übergang (DAP)
- (f) Rekombination von tiefen Störzentren



**Abb. 3.3.1:** Schematische Darstellung von Elektron-Loch-Paar-Rekombinationen in Halbleitern ( $E_g$ : Bandlücke, C: Leitungsband, V: Valenzband).

Die einzelnen Rekombinationsprozesse werden im folgenden kurz beschrieben. Der direkte Band-Band-Übergang ist eine optische Rekombination von Elektronen und Löchern, die nach der Anregung über nicht strahlende Prozesse zur Bandkante relaxiert sind. Sie treten erst bei hohen Temperaturen oder in entarteten Halbleitern auf. Bei tiefen Temperaturen ist dieser Prozeß unterdrückt, da aufgrund der Impulserhaltung ( $k_e = -k_h$ ) für Elektronen und Löcher dies hier nur exakt am  $\Gamma$ -Punkt ( $k=0$ ) möglich ist, sie aber dadurch zugleich wegen ihrer räumlichen Unschärfe im Ortsraum nicht korreliert sind [gui92]. Bei höheren Temperaturen besitzen die ungebundenen Elektron-Loch-Paare eine Impulsverteilung um den  $\Gamma$ -Punkt, so daß Rekombinationen mit der genannten Impulserhaltungsbedingung wahrscheinlicher werden. Alleine schon aus diesem Grund werden bei höheren Temperaturen energetisch verbreiterte Übergänge beobachtet.

Häufiger treten bei tiefen Temperaturen exzitonische Übergänge auf. Dabei wird die Energie des Elektron-Loch-Paares an der Bandkante um die Bindungsenergie des Exzitons reduziert. Somit ist die Energie des emittierten Photons des entsprechenden Rekombinationsprozesses um den Betrag der exzitonischen Bindungsenergie (z.B. in ZnSe 20meV) niedriger als die Bandkante des Halbleiters. Bei höheren Temperaturen dissoziieren die Exzitonen und die Elektron-Loch-Paare treten wieder ungebunden auf.

( $D^\circ, h$ ), ( $e, A^\circ$ ) und DAP-Übergänge sind Prozesse unter Beteiligung von neutralen Donatoren bzw. Akzeptoren. Aufgrund überzähliger Elektronen eines Dotierstoffes, die nicht an der Kristallbindung beteiligt sind, oder auch nicht abgesättigter Bindungen können überschüssige Elektronen des Donators bzw. Löcher des Akzeptors direkt an optischen Rekombinationen beteiligt sein. Dabei geben Donatoren Elektronen entweder an das Valenzband oder an den Akzeptor ab. Die Löcher des Akzeptors können Elektronen aus dem Leitungsband oder von den Donatoren übernehmen. Tiefe Zentren sind Störstellenkomplexe, die eine große Ionisationsenergie besitzen und deshalb tief in der verbotenen Zone des Halbleiters liegen und Ladungsträger einfangen können. Sie zeigen eine breite spektrale Emission, so daß sie die Bildung von Exzitonen stark unterdrücken können.

Mit größer werdender Temperatur verkürzt sich die Lebensdauer des Zustandes eines Elektron-Loch-Paares. Daher verbreitern sich die Zustände der optischen Übergänge auf der Energieskala zusätzlich zu den oben genannten Effekten. Ebenfalls sinkt die Intensität der PL, da zu den strahlenden Übergängen thermisch konkurrierende Prozesse aktiviert werden. Des weiteren verschieben sich in der Regel die PL-Übergänge in den entsprechenden Spektren parallel zur Bandlücke mit der gleichen Temperaturabhängigkeit. Somit ist der energetische Abstand zwischen Bandkantenextremum und Elektron-Loch-Zustand auch über große Temperaturbereiche konstant; d.h. die entsprechende Bindungsenergie (z.B. Exzitonenbindung) ist weitestgehend temperaturunabhängig. Daher kann anhand der bandkantennahen PL bei Raumtemperatur die Energielücke eines Halbleiters abgeschätzt werden.

Verspannung in Halbleitern können bei Tieftemperatur-PL qualitativ ausgewertet werden, da diese z.B. einen Einfluß auf die Bindungsenergie der Exzitonen haben und die Entartung zwischen Leichtloch(lh)- und Schwerloch(hh)-Exziton am  $\Gamma$ -Punkt aufheben. Bei hohen Temperaturen hingegen können diese Zustände aufgrund der thermischen Verbreiterung nicht mehr getrennt aufgelöst werden und eine qualitative Auswertung der Verspannung ist hier nicht mehr möglich.

## 4 Auswertung und Diskussion

### 4.1 Temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung an $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Für die späteren *in situ*-Raman-Untersuchungen ist es von Bedeutung, daß man durch resonante Raman-Streuung ein intensives Signal und gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt, damit sich auch dünnste Schichten ( $\sim 10$  nm) und deren Änderungen auf der Nanometerskala untersuchen lassen. Dazu muß die optische Anregungsenergie idealerweise mit dem Maximum der kombinierten Zustandsdichte eines Halbleiters, d.h. mit der Bandlückenenergie  $E_g$ , in Übereinstimmung gebracht werden. Erstmals werden hier die Resonanzbedingungen für  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten in einem Temperaturbereich von RT bis  $500^\circ\text{C}$  untersucht. Danach können gezielt diese Resonanzbedingungen beim Raman-Monitoring des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichtenwachstums für typische Depositionstemperaturen von  $250^\circ$  bis  $300^\circ\text{C}$  ([mor94,lan95]) ausgenutzt werden.

Zur Bestimmung der Resonanzbedingungen wurde ausgenutzt, daß bei Temperaturerhöhung die Bandlückenenergie eines Halbleiters reduziert wird. Hierdurch wird die Bandlücke auf die fest eingestellte Anregungsenergie des Lasers abgestimmt, um eine resonante Verstärkung des Raman-Signals zu erzielen. Eine genaue Beschreibung der Grundlagen dieser temperaturinduzierten resonanten Raman-Streuung findet man in Kap. 2.1.4 und [dre94]. Aus den gewonnen Ergebnissen kann die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke der ternären Verbindungen sowie deren Bandlückenenergie bestimmt werden.

#### 4.1.1 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben und Resonanzexperiment

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  / GaAs-Heterostrukturen verwendet, die mittels Metallorganischer-Gasphasen-Epitaxie (MOVPE) hergestellt und vom Institut für Halbleitertechnik der RWTH Aachen zur Verfügung gestellt wurden. Zur Herstellung wurde das AIX 200/4 Niederdruck (20 hPa) MOVPE-System verwendet. Der Schwefelgehalt der Schichten, der aus den exzitonischen Übergängen bei 14 K in Photolumineszenz(PL)-Spektren ermittelt wurde (vgl. [new89]), betrug nominal  $x=0.05$ ,  $0.07$ ,  $0.16$  und  $0.31$ . Die Schichtdicke der Proben lag zwischen 150 nm und 610 nm. Bei allen Proben wurde die Epitaxie bei einer Proben temperatur von  $T_D = 500^\circ\text{C}$  unter der Verwendung von Dimethylzink-Triethylamin (DMZn(TEN)), Diisopropylselenide (DiPSe), Diethylsulphid

(DES) und  $\text{H}_2\text{S}$  als Precursor durchgeführt. Das molare Flußverhältnis  $\text{Zn/Se/S}$  der entsprechenden Precursor betrug zwischen  $1/1/0.092$  und  $1/1/4$ .

Zur Bestimmung der Resonanztemperatur bei Anregung mit verschiedenen  $\text{Ar}^+$ -,  $\text{Kr}^+$ - und  $\text{HeCd}$ -Laserlinien wurden Raman-Spektren in  $100(011,-)\bar{1}00$ -Streukonfiguration unpolarisiert aufgezeichnet, so daß sowohl die Deformationspotential- als auch Fröhlich-Streuung zu den Spektren beiträgt. Die Auflösung der einzelnen Spektren liegt gemäß der  $150\mu\text{m}$ -Eintrittsspaltöffnung des Monochromators bei  $4\text{ cm}^{-1}$  bis  $6\text{ cm}^{-1}$ . Die eingestrahelte Laserleistung betrug  $15\text{ mW}$  bei einem Fokusbereich von ca.  $100\mu\text{m}$  auf der Probe. Die Proben wurden von RT auf etwa  $500^\circ\text{C}$  unter UHV-Bedingungen aufgeheizt. Durch das Vakuum kann eine Oxidation der Proben beim Heizen weitestgehend vermieden werden.

### 4.1.2 Schwefelgehalt der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -MOVPE-Schichten

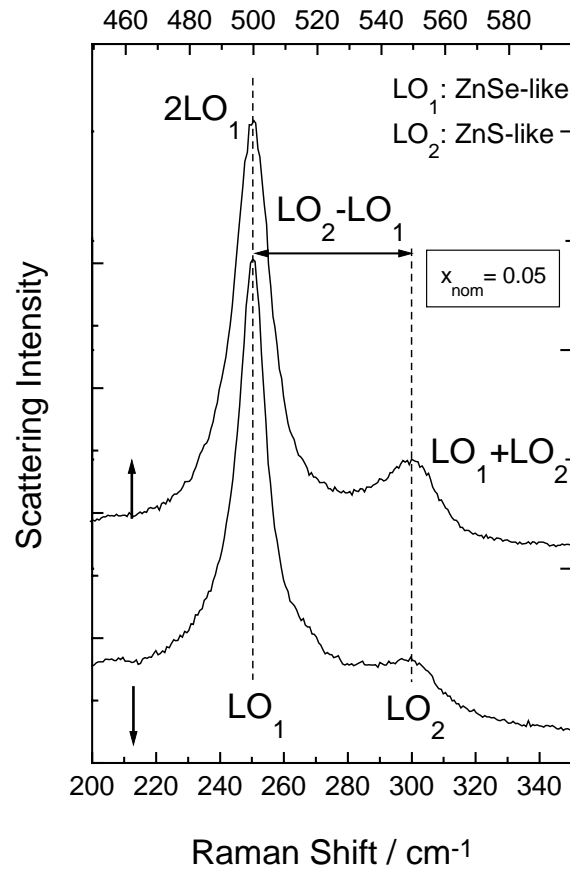
Unter der gegebenen Streukonfiguration treten in den Raman-Spektren von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen zwei typische Moden auf, die als ZnSe- und ZnS-ähnliche ( $\text{LO}_1$  und  $\text{LO}_2$ ) Mode bezeichnet werden. Deren Modenfrequenz hängt vom Schwefelgehalt  $x$  des Kristalls ab. Der Schwefelgehalt der untersuchten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten, der zunächst aus PL-Spektren ermittelt wurde, ist durch Raman-Messungen bei RT überprüft worden. Hierzu kann die Frequenzaufspaltung zwischen der ZnSe- und der ZnS-ähnlichen LO-Mode herangezogen und mit den theoretischen Werten aus dem *Modified Random-Element-Isodisplacement* (MREI)-Modell verglichen werden, um den Schwefelgehalt zu bestimmen [hay91] (vgl. auch Kap. 2.1.5). Das MREI-Modell hat eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Modenfrequenzen für die  $\text{LO}_1$ - und  $\text{LO}_2$ -Mode unverspannter  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Heterostrukturen [hay91]. Da jedoch nur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten mit einem Schwefelgehalt von  $x=0.06$  gitterangepaßt zum GaAs-Substrat bei RT sind [heu91], ist davon auszugehen, daß die hier untersuchten Proben pseudomorph verspannt sind. Eine vollständige Relaxation dieser Verspannung ist aufgrund der geringen Schichtdicke der Proben (vgl. kritische Schichtdicken [heu91]) noch nicht eingetreten. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Schwefelgehalt nicht aus der absoluten Frequenzposition von  $\text{LO}_1$  und  $\text{LO}_2$ , sondern aus der Frequenzdifferenz abzulesen. Unter einer homogenen Verspannung der Schicht verschieben die  $\text{LO}_1$ - und  $\text{LO}_2$ -Mode um den gleichen Frequenzbetrag relativ zum unverspannten Fall, da für beide Moden verspannungsbedingte Frequenzänderungen durch die gleichen Parameter des Gitters (wie z.B. die elastischen Steifigkeitskoeffizienten) bestimmt sind. In Abb. 4.1.1 sind exemplarisch die Spektren für Streuung erster und zweiter Ordnung der Probe mit einem nominalen Schwefelgehalt  $x=0.05$  unter Resonanzbedingungen wiedergegeben. Sie werden so zueinander abgebildet, daß die  $\text{LO}_1$ - und  $\text{LO}_2$ -Mode (erste Ordnung) direkt mit den Moden zweiter Ordnung verglichen werden können. Die Moden zweiter Ordnung ( $2\text{LO}_1$  bzw.  $\text{LO}_1+\text{LO}_2$ ) stammen von zwei ZnSe-ähnlichen Phononen bzw. der simultanen Streuung eines ZnSe- und eines ZnS-

ähnlichen Phonons. Deutlich ist zu erkennen, daß die Differenz zwischen den jeweiligen Moden ( $\text{LO}_2 - \text{LO}_1$ ), die sowohl in erster als auch in zweiter Ordnung zu finden ist, in beiden Spektren identisch ist und  $49 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Auch bei den anderen untersuchten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten ist diese Differenz für erste und zweite Ordnung immer identisch. Für die in Abb. 4.1.1 gezeigte Probe folgt nach [hay91] aus der Differenz ein Schwefelgehalt von  $x = 0.03 \pm 0.005$ . Die beiden spektralen Bereiche der ersten und der zweiten Ordnung liefern somit zwei unabhängige Messungen, die zur Schwefelbestimmung optimal herangezogen werden können. Dies erhöht die Genauigkeit der Bestimmung des Schwefelgehaltes. Obwohl bei der Raman-Streuung zweiter Ordnung Streubeiträge aus der gesamten Brillouin-Zone stammen können, hat dies keinen Einfluß auf die Differenz der entsprechenden Modenfrequenzen. Daher müssen die Dispersionszweige  $\omega(q)$  der ZnSe- und der ZnS-ähnlichen LO-Mode sehr flach verlaufen.

Mit dieser Methode der Differenzbestimmung zwischen ZnSe- und ZnS-ähnlicher Mode wurde auch der Schwefelgehalt weiterer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben bestimmt, der in Tab. 4.1.1 aufgelistet ist. Zur Überprüfung wurde an den gleichen Proben der Schwefelgehalt auch mittels XRD-Messungen bestimmt. Diese Methode bietet die Möglichkeit, durch direkte Bestimmung der Gitterkonstanten der tetragonal verzerrten Schicht auf die unverspannte Gitterkonstante des Materials zurückzuschließen [kro96; Kap. 6.4.1] und damit kann mit Hilfe des Vegard'schen Gesetzes [kro96] der Schwefelgehalt ermittelt werden.

Probe	1	2	3	4
$x_{\text{PL (nominal)}}$	0.05	0.07	0.16	0.31
$x_{\text{Raman}}$	0.03	0.05	0.14	0.32
$x_{\text{XRD}}$	0.043	0.046	0.104	0.359

**Tab. 4.1.1:** Schwefelgehalt der Proben



**Abb. 4.1.1:** Vergleich zwischen Raman-Streuung erster und zweiter Ordnung der MOVPE- $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Heterostruktur mit nominalen Schwefelgehalt  $x = 0.05$ . Aus der Differenz  $\text{LO}_2 - \text{LO}_1$  kann der Schwefelgehalt ebenfalls bestimmt werden.

### 4.1.3 Resonanz der Raman-Streuintensität bei der $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95} / \text{GaAs}$ -Heterostruktur

Dieser Abschnitt zeigt detailliert die Resonanzbestimmung an der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95} / \text{GaAs}$ -Heterostruktur und deren Ergebnisse werden hier ausführlich diskutiert. Die unter Verwendung unterschiedlicher Anregungsenergien und Temperaturen ermittelten Spektren werden in Abb. 4.1.2(a-e) entsprechend der einzelnen Resonanzexperimente wiedergegeben. Dabei wurden folgende Anregungsenergien benutzt: 2.808 eV (441.6 nm), 2.708 eV (457.9 nm), 2.662 eV (465.8 nm), 2.623 eV (472.7 nm) und 2.601 eV (476.5 nm). Aufgrund des Schwefelgehalts der Schicht (vgl. Probe 1 in Tab. 4.1.1) ergibt sich eine Bandlücke von  $2.696 \text{ eV} \pm 0.004 \text{ eV}$  für RT [new89]. Bei der Anregung mit der 441.6 nm-Linie (Abb. 4.1.2a) wird die Probe daher schon bei RT ca. 112 meV oberhalb ihrer Bandlücke angeregt. In dieser



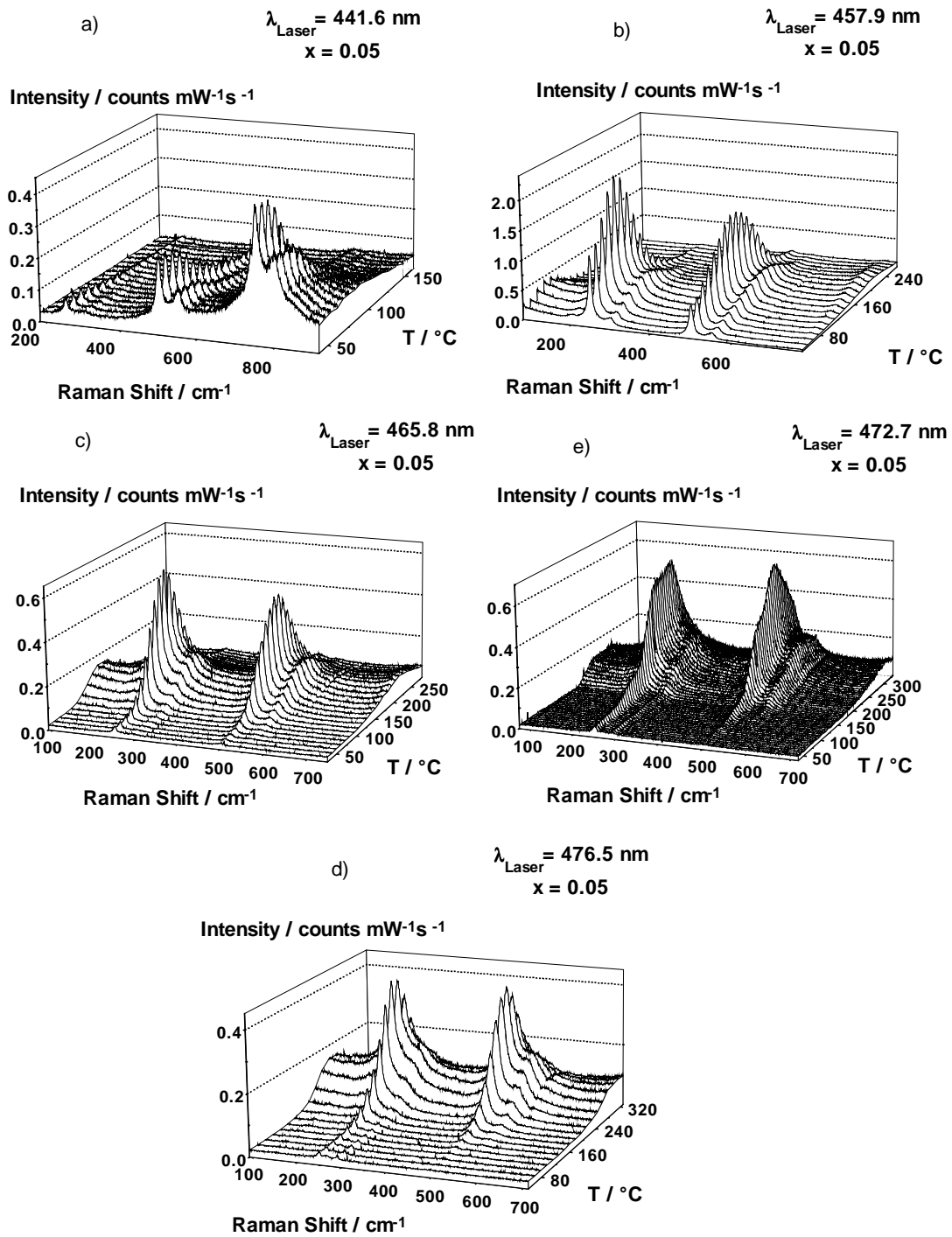
Abbildung weist das vordere Spektrum eine intensive resonante Raman-Streuung dritter Ordnung bei  $752\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  auf. Hierbei handelt es sich um die Streuung von  $3\text{LO}_1$  bzw.  $2\text{LO}_1 + \text{LO}_2$ . Die Raman-Streuung zweiter Ordnung ( $2\text{LO}_1$  bzw.  $\text{LO}_1 + \text{LO}_2$ ) um  $500\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $550\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen nur halb so intensiv. Die Streuung erster Ordnung der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Moden kann hier kaum noch detektiert werden. Weiterhin nimmt die Intensität aller Moden mit zunehmender Temperatur ab. Die sehr unterschiedliche Intensität der Streuung erster bis dritter Ordnung bei gleicher Meßtemperatur und die Dominanz der dritten Ordnung durch die Anregung oberhalb der Bandlücke deutet darauf hin, daß die resonante Streuung im engen Zusammenhang mit dem gestreuten Licht  $\omega_s$  steht. Ein Resonanzmaximum kann hier aber noch für keine Ordnung der Raman-Streuung eindeutig bestimmt werden. Ein breiter Untergrund, der auf die Photolumineszenz (PL) optischer Übergänge bandkantennaher Zustände zurückzuführen ist, befindet sich im Frequenzbereich der Raman-Moden dritter Ordnung und nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab.

Bei den anderen Spektren in Abb. 4.1.2(b-e) lassen sich hingegen sowohl für die Streuung erster als auch zweiter Ordnung Resonanzmaxima bei höheren Temperaturen beobachten. Die Intensität dieser Moden nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu und nach Erreichen der Resonanztemperatur wieder ab. Aufgrund der Dispersion des Spektrometers ist in den Spektren die Raman-Streuung dritter Ordnung nicht mehr enthalten. Hier sind in allen Fällen die ZnSe-ähnliche Mode ( $\text{LO}_1$ ) um ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  und ihre zweite Ordnung ( $2\text{LO}_1$ ) bei ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu beobachten. Diese Moden werden auf der Seite zu höheren Energie von jeweils einer weiteren Mode begleitet. Dabei handelt es wieder um die ZnS-ähnliche Mode (ca.  $304\text{ cm}^{-1}$ ) und die Streuung zweiter Ordnung  $\text{LO}_1 + \text{LO}_2$  bei ca.  $550\text{ cm}^{-1}$ . Da die meisten Raman-Moden aufgrund der hohen Meßtemperatur ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) thermisch stark verbreitert sind, treten sie bei den Spektren d) und e) nur noch als eine Schulter auf. Da bei der Anregung mit der  $457.9\text{ nm}$ -Linie (Abb. 4.1.2b) die Resonanz schon knapp oberhalb von RT auftritt, sind die Moden noch so schmal, daß sie einzeln aufgelöst werden können. In Abb. 4.1.2b kann im entsprechenden RT-Spektrum bei  $205\text{ cm}^{-1}$  mit geringer Intensität die ZnSe-ähnliche TO-Mode wahrgenommen werden. Für die Streuung von einer (100)-Fläche eines kubischen Kristalls ist diese Mode symmetrieverboten. Ihr Auftreten deutet auf eine geringe strukturelle Störung des Kristalls hin, die z.B. durch Versetzungen oder Korngrenzen verursacht werden kann.

Alle Spektren werden durch einen breiten, aber relativ zum Raman-Signal geringen Untergrund begleitet. Mit steigender Temperatur verschiebt der Untergrund, der durch bandkantennahe PL verursacht wird, von kleinen Wellenzahlen zu größeren Wellenzahlen. Dies zeigt anschaulich, wie die Bandlücke mit zunehmender Temperatur reduziert wird und wie die PL bandkantennaher Zustände zu kleineren Energien verschiebt. Ein vergleichbares Verhalten wurde schon von Drews bei Resonanzmessungen an ZnSe / GaAs-Heterostruktur beobachtet [dre94; Kap. 4.2.2]; jedoch ist bei der in jener Arbeit untersuchten Probe die Intensität von Raman-Signal und PL in ungefähr gleicher Größenordnung. Die PL der ZnSe-

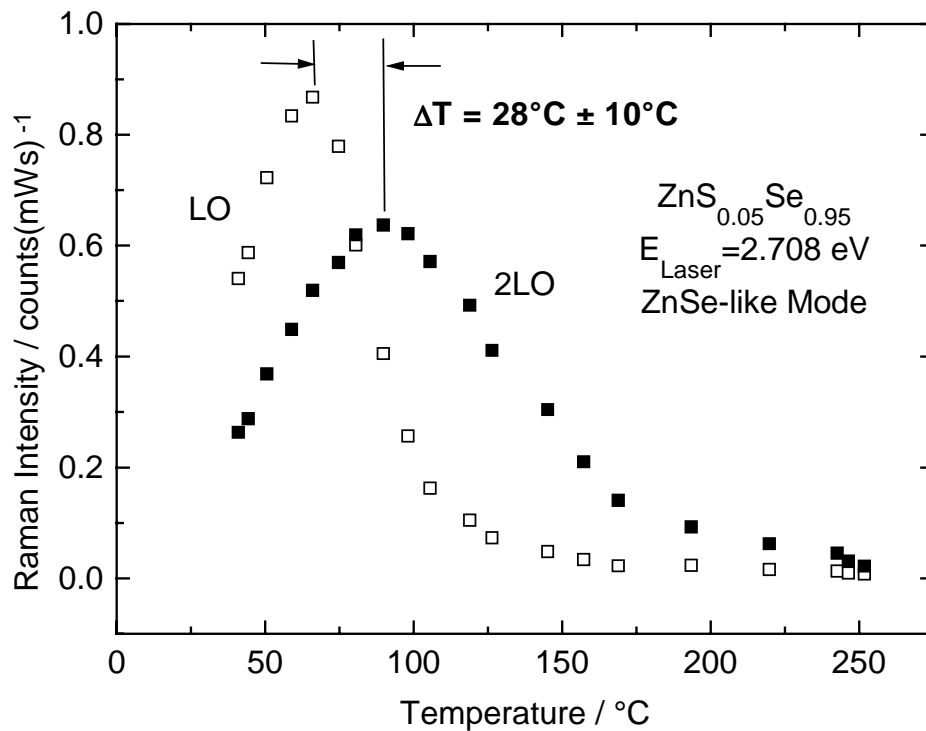
Probe von Drews ist derart ausgeprägt, daß vermutlich zusätzlich eine phononassistierte Lumineszenz auftritt, die der resonanten Raman-Streuung überlagert ist [dre94]. Dies wird dort auf eine Wechselwirkung der Phononen mit der Emission aus den bandkantennahen Zuständen zurückgeführt. Letztere werden durch eine ungewollte Dotierung hervorgerufen und entsprechen donatorgebundenen Exzitonen [dre94]. Bei einer starken Verunreinigung wird die PL durch donatorgebundener Exzitonen dominiert; die PL-Intensität solcher optischen Übergänge ist dann stärker als die Rekombination über freie Exzitonen [kuk90,heu92,sch94]. Im Gegensatz zu gebundenen Exzitonen rekombinieren freie Exzitonen schon bei geringen Temperaturen über nicht strahlende Übergänge [shi80] und tragen nicht mehr zur PL bei. Daher kann aufgrund der unterschiedlichen PL zwischen den hier verwendeten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben und den Proben bei Drews davon ausgegangen werden, daß ein Unterschied in der Dotierung vorliegt. Die  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben besitzen daher eine geringe Dotierung ( $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), und die phononassistierte PL kann daher vernachlässigt werden. Dieser wesentliche Unterschied zu den Proben von Drews muß für die weitere Ergebnisdiskussion mit in Betracht gezogen werden.

Die LO-Mode des GaAs-Substrates kann aufgrund der geringen Transparenz der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht nicht detektiert werden und steht damit für eine direkte Temperaturbestimmung nicht zur Verfügung. Aufgrund dessen wurde die Temperatur direkt aus der thermisch bedingten Verschiebung der deutlich beobachtbaren ZnSe-ähnlichen Moden relativ zu ihrer Peaklage bei RT bestimmt. Aus Voruntersuchungen an ZnSe / GaAs- und ZnS / GaAs-Heterostrukturen wurde die temperaturabhängige Verschiebung der entsprechenden Phononmoden zu  $-2.4 \text{ cm}^{-1} / 100^\circ\text{C}$  (ZnSe) bzw.  $-1.5 \text{ cm}^{-1} / 100^\circ\text{C}$  (ZnS) bestimmt. Da diese Messungen an Heterostrukturen vorgenommen wurden, berücksichtigen die angegebenen Verschiebungen implizit auch die thermische Verspannung, die zwischen Schicht und Substrat aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufen wird.



**Abb. 4.1.2a-e:** Die einzelnen Raman-Spektren der Resonanzuntersuchungen an der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$  / GaAs-Heterostruktur in Abhängigkeit der Proben­temperatur und für verschiedene Anregungsenergien.

Die thermisch bedingte Modenverschiebung bei ternären  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen besitzt für die ZnSe- bzw. die ZnS-ähnliche Mode jeweils die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die der entsprechenden ZnSe-LO- bzw. ZnS-LO-Moden der reinen binären Kristalle. Dies kann daraus entnommen werden, daß die Frequenzänderung  $\omega(x)$  der ZnSe- bzw. der ZnS-ähnlichen Moden bei verschiedenen Meßtemperaturen (100K und 300K) mit Variation des Schwefelgehalt identisch ist. Die jeweilige Mode wird durch die unterschiedlichen Meßtemperaturen unabhängig von  $x$  um den gleichen Frequenzbetrag verschoben [bra67]. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für ZnSe und ZnS in dem gewählten Temperaturbereich annähernd gleich sind [LB82a,kum90], kann auch für die  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten von einer vergleichbaren thermischen Verspannung zwischen Schicht und GaAs-Substrat ausgegangen werden. Soweit in den Spektren GaAs-LO-Moden beobachtet wurden (bei Proben mit größerem Schwefelgehalt), wurden diese dann zur Temperaturbestimmung herangezogen. Da die Frequenzbestimmung einer Raman-Mode durch eine algorithmische Fitroutine zur Anpassung von Lorentz-Funktionen an die Strukturen der Spektren mit einer



**Abb. 4.1.3:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Streuintensität zwischen der LO- und 2LO-Streuung bei der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht mit nominal  $x=0.05$  bei der Anregung mit der  $\text{Ar}^+$ -Linie 457.9 nm. Der Unterschied zwischen den Resonanzmaxima beträgt nur ungefähr die halbe Energie eines ZnSe-ähnlichen LO-Phonons (siehe Text).

Genauigkeit von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  möglich ist, besteht dadurch eine Temperaturauflösung von typischerweise  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

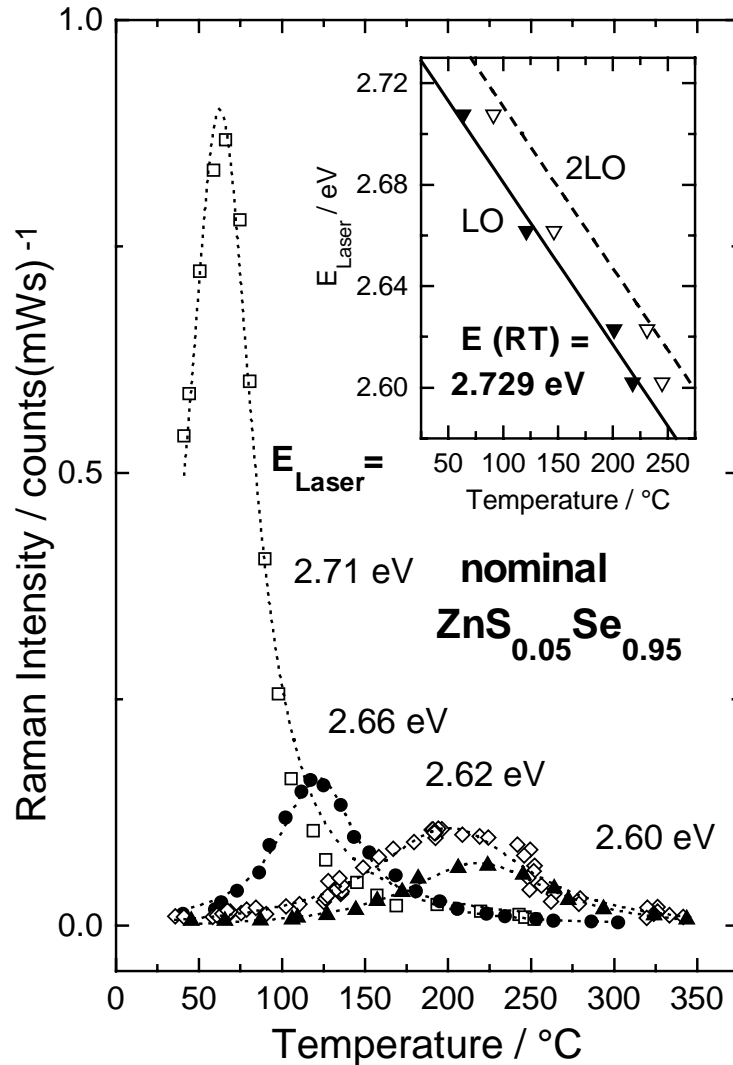
Vergleichbar mit den Resonanzmessungen an  $\text{ZnSe} / \text{GaAs}(100)$ -Heterostrukturen bei Drews [dre94] läßt eine detaillierte Betrachtung der Spektren (Abb. 4.1.2b-e) erkennen, daß auch bei der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Schicht die Resonanztemperaturen für die LO-Streuung erster und zweiter Ordnung nicht identisch sind. Hierfür ist eine auslaufende Resonanz (vgl. Kap. 2.1.4 und [dre94; Kap. 4.2]) verantwortlich. Nur wenn die elektronischen Zustände des Halbleiters über das gestreute Licht  $\hbar\omega_s$  resonant angeregt werden, hängen die Resonanztemperaturen von der Energie der beteiligten Phononen ab. Andererseits würden LO- und 2LO-Moden bei der gleichen Temperatur eine Resonanz aufweisen (einlaufende Resonanz) und die Energie des an der Streuung beteiligten Phonons spielt dabei keine Rolle. Zwangsläufig ergibt sich nur bei auslaufender Resonanz ein Energieunterschied zwischen der Resonanz der LO- und 2LO-Streuung.

Exemplarisch wird in Abb. 4.1.3 die Intensitätsentwicklung der  $\text{ZnSe}$ -ähnlichen LO- und 2LO-Raman-Streuung für die  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben ( $E_{\text{Laser}} = 2.708 \text{ eV}$ ). Die Streuintensität wurde um die Besetzungswahrscheinlichkeit  $n_k+1$  ( $n_k$ : Bose-Einstein-Faktor) [kuz89] der Phononen und zudem um die spektrale Empfindlichkeit des Monochromators korrigiert. Die Intensitätswerte sind somit direkt vergleichbar zu den nachfolgenden Resonanzmessungen. In der Abbildung ist zu erkennen, daß das Resonanzmaximum der 2LO-Streuung erst bei einer um  $28^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  höheren Temperatur auftritt als bei der LO-Streuung. Beim Resonanzmaximum der 2LO-Streuung ist dadurch die Bandlückenenergie  $E_g$  aufgrund der entsprechenden Temperaturabhängigkeit gegenüber  $E_g$  bei resonanter LO-Streuung reduziert worden. Die realen elektronischen Zustände des Halbleiters besitzen so bei der resonanten 2LO-Streuung eine geringere Energie als im Resonanzfall der LO-Mode. Eine reine einlaufende Resonanz über einen realen Zustand, der eine identische Energie wie die des eingestrahnten Laserlichtes hat, kann hiermit eindeutig ausgeschlossen werden. Legt man zunächst die bekannte Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von  $\text{ZnSe}$  zugrunde, ergibt sich aus dem Unterschied der Resonanztemperaturen ein Energieunterschied von  $(18.7 \pm 4) \text{ meV}$ . Dies ist nicht in Übereinstimmung mit der erwarteten Energie eines  $\text{ZnSe}$ -ähnlichen LO-Phonons. Die aus den Raman-Spektren entnommenen Modenfrequenzen betragen abhängig von der Proben-temperatur  $250.7 \text{ cm}^{-1}$  bis  $245.6 \text{ cm}^{-1}$ , dies entspricht einer Energie von  $30.8 \text{ meV}$  bis  $30.2 \text{ meV}$ .

Daß eine auslaufende Resonanz gegenüber der einlaufenden Resonanz wesentlich wahrscheinlicher ist, findet man auch bei Untersuchungen von Limmer [lim90,lim88], der dies mittels konventionellen Raman-Resonanzmessungen (Variation der Laseranregungsenergie bei fester Proben-temperatur  $\sim 150 \text{ K}$ ) an  $\text{ZnSe}$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  beobachtete. Insbesondere für die Streuung zweiter Ordnung ist die Intensität der einlaufenden Resonanz

wesentlich geringer als für die auslaufende Resonanz. Die Differenz zwischen den Resonanzmaxima für die LO- und 2LO-Streuung entsprach bei Limmer genau der Energie eines Phonons. Seine experimentellen Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit Berechnungen der Raman-Streueffizienz gemäß der Fröhlich-Wechselwirkung, die im Resonanzfall dominiert [lim90]. Als reale Zustände wurden dabei Exzitonen (korrelierte Elektron-Loch-Paare) angenommen.

Bei den hier verwendeten Temperaturen weit oberhalb RT ist davon auszugehen, daß die Elektron-Loch-Paare jedoch dissoziieren und nicht mehr korreliert sind, da z.B. typische exzitonische Bindungsenergien für ZnSe bei 5 meV bis 20 meV liegen [gut90]. Dies entspricht mit der Energie  $k_b T$  einer Temperatur von 60K bis 230K. Entsprechende Berechnungen der Streueffizienz unkorrelierter Elektron-Loch-Paare für intrinsische Streuprozesse ergeben ein Resonanzmaximum für das LO-Phonon unter der Bedingung  $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}/2$  ( $E_0$ : realer Zustand des Halbleiters,  $\hbar\Omega_{LO}$ : Phononenergie,  $\hbar\omega_i$ : Anregungsenergie); also genau zwischen der einlaufenden und der auslaufenden Resonanz [men85]. Der gewählte Ansatz zu dieser Berechnung entspricht dem Modell von Limmer [lim90] unter der Voraussetzung, daß der Bohr-Radius  $a$  der Exzitonen mit  $a \rightarrow \infty$  genähert wird [tra89]. Dies gilt nicht für störstelleninduzierte Streuung, wenn am Raman-Prozeß eine weitere elastische Streuung über eine Störstelle beteiligt ist. Das Resonanzmaximum ist trotz unkorrelierter Elektron-Loch-Paare durch eine reine auslaufende Resonanz  $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  gekennzeichnet [men85]. Für die 2LO-Streuung ist das Resonanzverhalten insbesondere bei einer Anregung oberhalb der Bandlücke noch nicht vollständig geklärt [gar94]. Die meisten Theorien und Messungen bei tiefen Temperaturen  $T < RT$  (z.B. [men85, lim90, gar96]) weisen zwar auf eine auslaufende Resonanz mit  $\hbar\omega_i = E_0 + 2\hbar\Omega_{LO}$  hin, jedoch können auch erhebliche Resonanzbeiträge bei  $\hbar\omega_i \approx E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  für die 2LO-Streuung auftreten [gar94]. Dies hängt von den beteiligten Zwischenzuständen des Streuprozesses (diskrete Zustände und Kontinuumszustände) und deren Lebensdauer ab. Eine detaillierte Beschreibung dessen haben García-Cristóbal *et al.* [gar94] gegeben.



**Abb. 4.1.4:** Temperaturabhängigkeit der Streuintensität der ZnSe-ähnlichen LO-Mode der Probe mit einem nominalen Schwefelgehalt  $x=0.05$  bei verschiedenen Anregungsenergien. Die gepunkteten Linien durch die Intensitätsmeßpunkte sind dazu da, die Intensitätsentwicklung besser zu veranschaulichen. Die eingefügte Graphik zeigt eine lineare Abhängigkeit der Resonanzmaxima von der Temperatur (geschlossene Symbole für die LO-Streuung und offene Symbole für die 2LO-Streuung).

Um die Energiedifferenz zwischen der LO- und 2LO-Streuung in Abb. 4.1.3 erklären zu können, muß man von Resonanzmaxima mit  $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}/2$  für die LO-Streuung und mit  $\hbar\omega_i \approx E_0 + \hbar\Omega_{LO}$  für die 2LO-Streuung ausgehen. Diese Differenz entspricht der halben Phononenergie der ZnSe-ähnlichen Mode  $\hbar\Omega_{LO}/2 \approx 15$  meV, was der gemessenen Differenz sehr nahe kommt. Aufgrund der hohen Temperaturen bei der hier verwendeten Resonanzbestimmung ist ein Vergleich mit den bestehenden Theorien zur resonanten Raman-

Streuung an Halbleitern nur schwer möglich. Es zeigt sich aber deutlich die Mischung aus einlaufender und auslaufender Resonanz sowohl bei der LO- als auch der 2LO-Streuung. Im Gegensatz dazu wurde von Drews [dre94] für ZnSe mit analoger Meßmethode festgestellt, daß der Energieunterschied zwischen resonanter LO- und 2LO-Streuung genau dem Energiebetrag eines LO-Phonons entspricht. Ein auffälliger Unterschied zu den hier hergestellten Proben lag in der ungewollten Dotierung bei Drews. Aufgrund dessen ist bei seinen Proben hauptsächlich von einer störstelleninduzierten Streuung auszugehen. Hierbei tritt die reine auslaufende Resonanz bevorzugt auf [men85,lim88].

In Abb. 4.1.4 sind die Intensitätsentwicklungen der ZnSe-ähnlichen LO-Mode für die durchgeführten Resonanzmessungen an der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefaßt worden. Die Streuintensitäten sind ebenfalls wie in Abb. 4.1.3 um die Monochromatorempfindlichkeit und den Bose-Einstein-Faktor korrigiert worden. Je geringer die Anregungsenergie ist, desto größer muß die Temperatur für die resonante Streuintensität gewählt werden, damit die Bandlücke genügend weit reduziert wird. Neben der Verschiebung des Resonanzmaxima nimmt die maximale Streuintensität dieser Maxima bei größeren Temperaturen ab. Dies liegt in der Abnahme der Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare mit steigender Temperatur begründet. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit verringert, daß zwischen Absorption und Emission eines Photons eine inelastische Phononstreuung stattfindet [dre94]. Die eingefügte Graphik in Abb. 4.1.4 gibt die Resonanztemperaturen der LO-Streuung in Abhängigkeit von den gewählten Anregungsenergien an. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen. Eine entsprechende lineare Regression durch die Meßpunkte (durchgezogene Linie) ergibt eine Steigung von  $dE/dT = -6.4 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ . Diese Ableitung spiegelt die Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie wider. Wertet man mit dieser Abhängigkeit für die  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Schicht nochmals die in Abb. 4.1.3 dargestellte Temperaturdifferenz zwischen der Resonanz der LO- und 2LO-Streuung aus, erhält man eine genauere Energiedifferenz von 16.7 meV. Dies bestätigt die oben getroffenen Annahmen über die gemischte ein- und auslaufende Resonanz. Zum Vergleich sind in der eingefügten Graphik ebenfalls die Resonanztemperaturen der ZnSe-ähnlichen 2LO-Mode eingetragen worden (offene Symbole). Die gestrichelte Linie ist zur schon bestimmten linearen Regression um die Energie eines ZnSe-ähnlichen LO-Phonons nach oben versetzt worden und stellt hypothetisch die reine auslaufende Resonanz für die 2LO-Phononen dar. Für alle Anregungsenergien ist deutlich zu erkennen, daß die gemessenen Resonanzwerte der 2LO-Phononstreuung unterhalb dieser gestrichelten Linie liegen. Unabhängig von der Anregungsenergie existiert somit eine Mischung aus aus- und einlaufender Resonanz.

Unter Ausnutzung der linearen Regression für die LO-Streuung kann die entsprechende Resonanzenergie bei RT berechnet werden. Sie ergibt für die  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Probe einen Wert von 2.729 eV. Unter Berücksichtigung, daß  $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}/2$  ist, kann hierüber auf die



Bandlücke  $E_0$  bei RT geschlossen werden. Sie beträgt somit 2.714 eV. Die Differenz von ca. +18 meV zur erwarteten Bandlücke für die untersuchte Schicht muß auf eine kompressive biaxiale Verspannung zwischen Schicht und GaAs-Substrat zurückgeführt werden, die eine zusätzliche Vergrößerung der Bandlücke des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  verursacht [kud92]. Die Verspannungsabhängigkeit der Bandlücke von ZnSe ist aus PL-Untersuchungen exzitonischer Übergänge von verspannten ZnSe / GaAs-Heterostrukturen bekannt [kud92]. Daraus kann aus der oben ermittelten Energiedifferenz eine kompressive Verspannung von  $\epsilon_{||} = -0.0017$  abgeschätzt werden. Da eine reine ZnSe-Schicht auf GaAs(100) bei RT einer kompressiven biaxialen Verspannung von maximal  $\epsilon_{||} = -0.0027$  ausgesetzt ist, und  $\text{ZnS}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$ -Schichten völlig zum Gitter des GaAs angepaßt sind, erscheint die ermittelte Verspannung der hier untersuchten Heterostruktur sehr realistisch zu sein. XRD-Messungen an der gleichen Heterostruktur ergaben in sehr guter Übereinstimmung eine Verspannung der Gitterkonstante der Schicht parallel zur Grenzfläche von  $\epsilon_{||} = -0.0014$ .

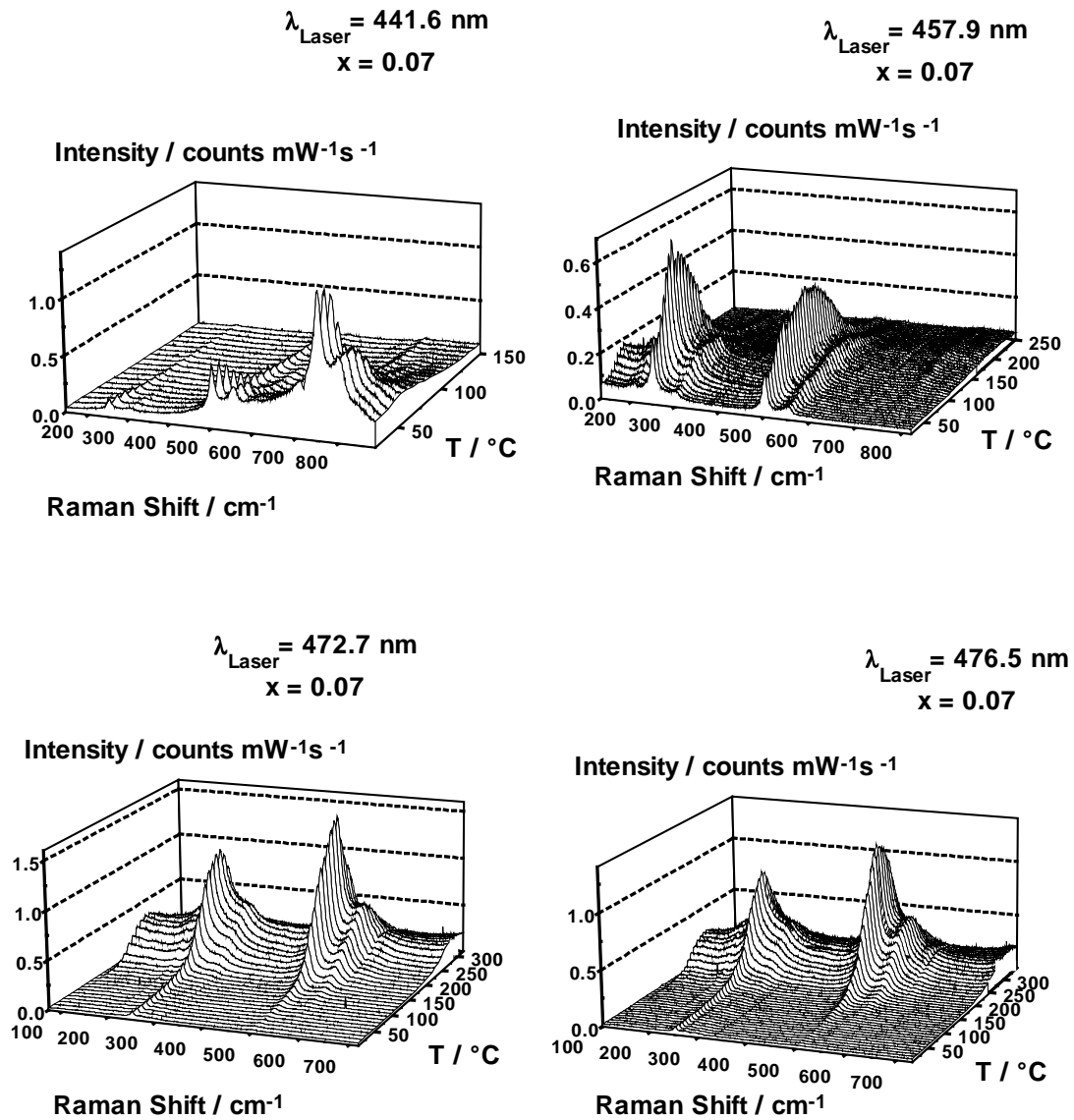
#### **4.1.4 Resonanz der Raman-Streuintensität bei den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ / GaAs-Heterostrukturen ( $x=0.07...0.31$ )**

Analog zu der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Probe wurden auch Resonanzmessungen an weiteren drei  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten durchgeführt. In den folgenden Bildern (Abb. 4.1.5-7) werden zur Übersicht die Raman-Spektren der einzelnen Messungen an diesen drei Proben aufgeführt. Die entsprechenden Anregungsbedingungen (Laserlinie, Anregungsleistung) sind in diesen Bildern angegeben. In allen Fällen können wieder vergleichbar mit der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Probe die erste und zweite Ordnung der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Mode beobachtet werden. Aufgrund der spektralen Begrenzung der Spektren durch die Dispersion des Monochromators und durch die Größe der CCD-Kamera konnte die Raman-Streuung dritter Ordnung bei ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  nur in Einzelfällen aufgezeichnet werden. Dies war z.B. für die Probe mit  $x=0.07$  bei Anregung mit der 441.6 nm- und 457.9 nm-Linie sowie der Proben mit  $x=0.16$  bei der 441.6 nm-Linie und  $x=0.31$  bei der 413.1 nm-Linie möglich. In den betrachteten Temperaturbereichen zeigen diese Moden keine Resonanzmaxima oder besitzen eine zu geringe Intensität, so daß sie zur Auswertung nicht herangezogen wurden. Bei der Anregung mit der 441.6 nm-Linie für die Proben mit einem nominalen Schwefelgehalt  $x=0.07$  und 0.16, sowie bei der Anregung mit der 413.1 nm-Linie für die Probe mit  $x=0.31$  kann man deutlich erkennen, daß hier schon bei RT oberhalb der Bandlücke der Proben angeregt wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der LO- und der 2LO-Streuung nur noch stetig ab. In den anderen Fällen sind wieder deutlich Resonanzmaxima bei Temperaturen  $\gg$  RT festzustellen.

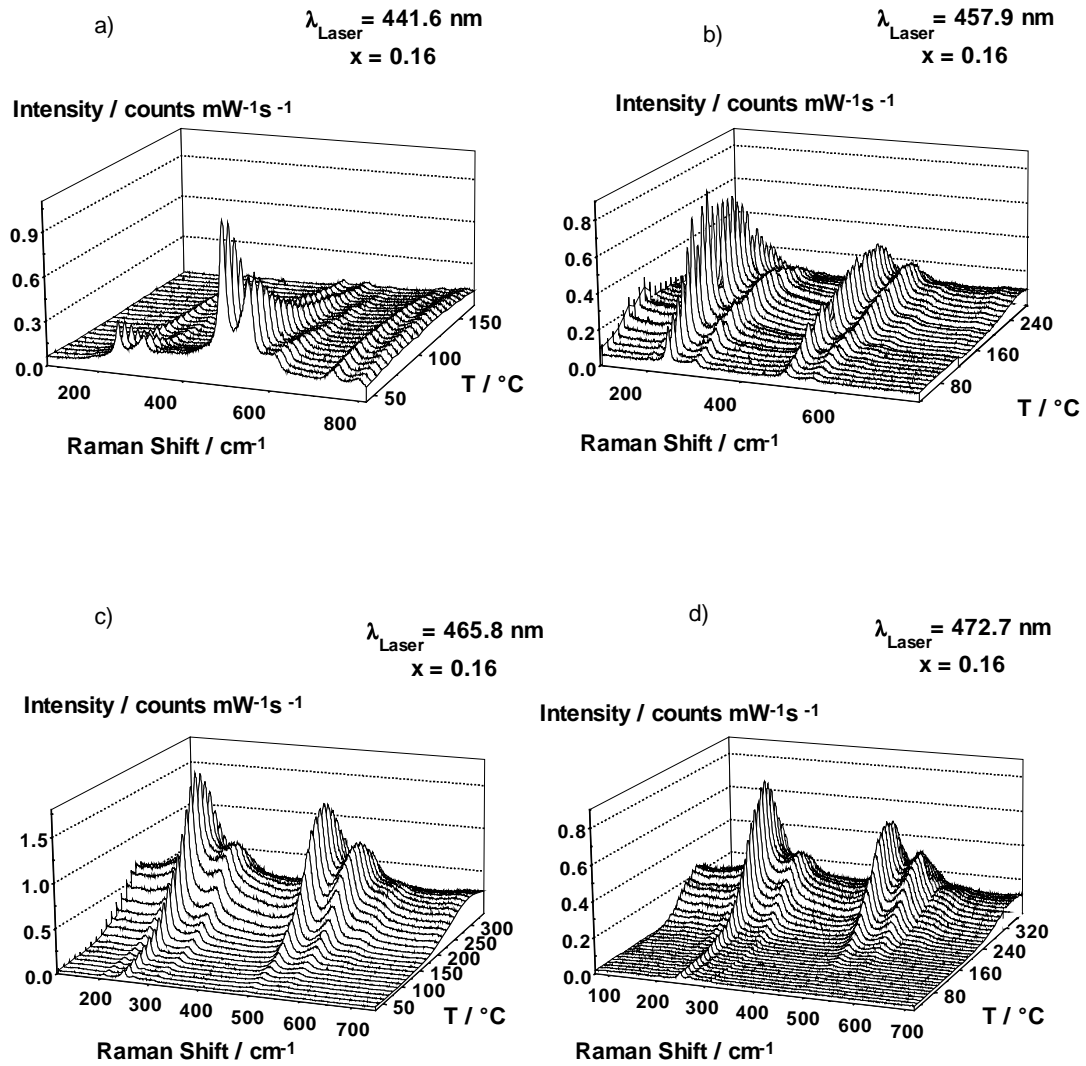
Die Streuung symmetrieverbotener Moden, wie die von der ZnSe-ähnlichen TO-Mode, ist bei den Proben nur in einigen Fällen mit sehr geringer Intensität beobachtet worden. So z.B. die TO-Mode bei  $207 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der Probe mit  $x=0.16$  bei einer Anregung mit

465.8 nm im Temperaturbereich RT bis ca. 150°C. Daß diese TO-Moden meistens gar nicht oder nur mit schwacher Intensität beobachtet wurden, zeugt von einer guten strukturellen Qualität der Proben. Bis auf die Probe mit dem Schwefelgehalt von  $x=0.31$  können die Phononmoden des Substrats in den Spektren nicht beobachtet werden. Bei letzterer Probe ist durch den relativ hohen Schwefelgehalt die Bandlücke so groß (erwartet nach [new89] 2.853 eV bei RT), daß bei der Anregung mit der 472.7 nm-Linie die Schicht noch hinreichend transparent ist. Die GaAs-LO-Mode (ca.  $283\text{ cm}^{-1}$ ) ist noch nahezu bei Temperaturen zu beobachten, bei denen die Resonanz für die Moden der Schicht auftritt.

Ähnlich der Probe mit  $x=0.05$  verschiebt die bandkantennahe PL mit steigender Temperatur bei allen Proben zu höheren Wellenzahlen. Dabei ist ihre Intensität im Verhältnis zur Streuintensität der ZnSe-ähnlichen Mode noch gering. Auch hier kann von einer zu vernachlässigenden Dotierung durch Fremdatome ausgegangen werden. Auffällig ist nur bei der Probe mit  $x=0.31$  in dem RT-Spektrum (Anregung 472.7 nm) ein breiter und intensiver Untergrund bei  $700\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Da bei RT diese weit unterhalb ihrer Bandlücke angeregt wird, kann dieser Untergrund der PL von Störstellenkomplexen (ca. 320 meV unter dem Leitungsband) hervorgerufen durch Verunreinigungen und Defekte zugeordnet werden [gut90; Kap. 4]. Mit Temperaturerhöhung nimmt deren Intensität ab, da die Störstellenkomplexe thermisch dissoziieren [sch94]. Im Bereich von 500°C bis 600°C (Resonanztemperatur) tragen sie nicht mehr zu den Spektren bei und werden daher auch keinen direkten Einfluß mehr auf die Raman-Streuung haben.



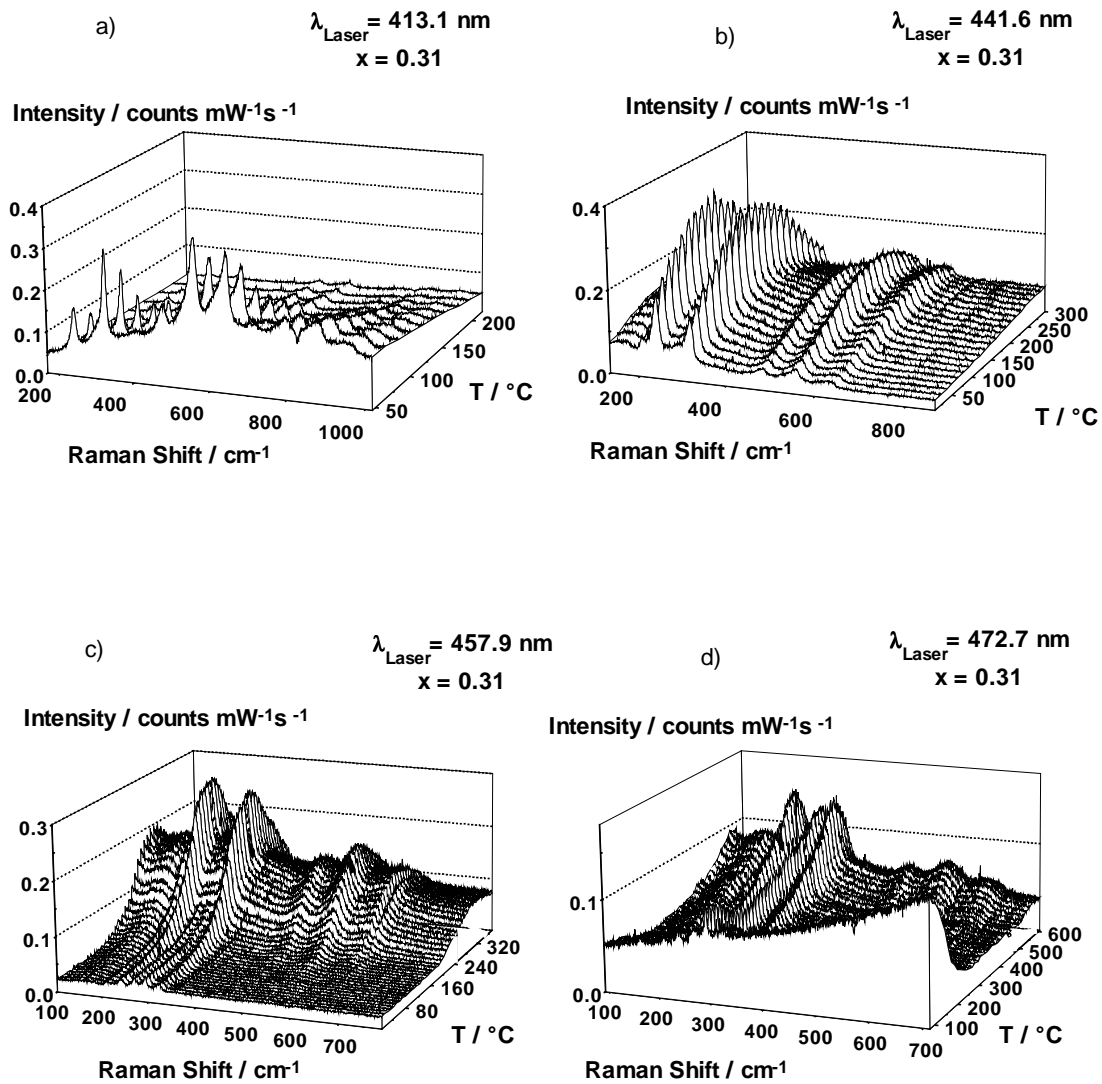
**Abb. 4.1.5:** Raman-Spektren der Resonanzmessungen an der MOVPE  $\text{ZnS}_{0.07}\text{Se}_{0.93}$  / GaAs-Heterostruktur bei verschiedenen Temperaturen und Anregungsenergien.



**Abb. 4.1.6:** Raman-Spektren der Resonanzmessungen an der MOVPE  $\text{ZnS}_{0.16}\text{Se}_{0.84}/\text{GaAs}$ -Heterostruktur bei verschiedenen Temperaturen und Anregungsenergien.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß bei der Probe mit  $x=0.07$  die Intensität der 2LO-Streuung im Resonanzmaximum bei der Anregung mit der 472.7 nm- und der 476.5 nm-Linie intensiver ist als die dazugehörige LO-Streuung im Resonanzmaximum. Das Intensitätsverhältnis  $I_{2LO}/I_{LO}$  nach Abzug des Untergrundes sowie Korrektur der Phononzustandsdichte beträgt ca. 2/1. Dies kann jedoch bei der Anregung mit der 457.9 nm-Linie nicht beobachtet werden ( $I_{2LO}/I_{LO} \approx 0.8$ ). Eine Verdopplung der Streuintensität der ZnSe-ähnlichen 2LO-Mode im Resonanzfall gegenüber der entsprechenden resonanten LO-Streuung konnte bei den anderen Proben nicht registriert werden. Eine Erklärung konnte hierfür noch nicht gefunden werden. So weisen z.B. theoretische Berechnungen des Streuquerschnittes der 2LO-Streuung von ZnSe-Moden [lim88,gar96] in ihrer absoluten Größe immer noch erhebliche Diskrepanzen zum Experiment auf.

In den Abb. 4.1.8a-c werden die Intensitätsentwicklungen der ZnSe-ähnlichen LO-Moden in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefaßt. Eine Intensitätskorrektur aufgrund der Monochromatorempfindlichkeit und der Phononzustandsdichte wurde wiederum vorgenommen. Die jeweils eingefügten Graphen geben wie in Abb. 4.1.4 die Resonanztemperaturen der LO- und 2LO-Streuung bezüglich der gewählten Anregungsenergien an. Darin stellt die durchgezogene Linie den linearen Zusammenhang für die LO-Streuung durch eine lineare Regression her. Der in der Graphik wiedergegebene Wert  $E(RT)$  entspricht der Regression bei RT. Die gestrichelte Linie repräsentiert dabei wieder den abgeleiteten Verlauf für die Abhängigkeit der 2LO-Phononen unter der Annahme einer reinen auslaufenden Resonanz mit einer Verschiebung von genau  $\hbar\Omega_{LO}$  zur Regressionsgerade. Auch hier ist an den Meßpunkten der 2LO-Phononen zu erkennen, daß die Energiedifferenz zwischen LO- und 2LO-Streuung bei der Probe mit dem Schwefelgehalt  $x=0.07$  geringer als  $\hbar\Omega_{LO}$  ist. Für die beiden anderen Proben ( $x=0.16$  und  $0.31$ ) streut dieser Differenzwert um die Größenordnung von  $\hbar\Omega_{LO}$ . Das deutet darauf hin, daß der Streumechanismus bei geringem und hohem Schwefelgehalt unterschiedlich ist.



**Abb. 4.1.7:** Raman-Spektren der Resonanzmessungen an der MOVPE  $\text{ZnS}_{0.31}\text{Se}_{0.69}/\text{GaAs}$ -Heterostruktur bei verschiedenen Temperaturen und Anregungsenergien

Für Proben mit größerem Schwefelgehalt entspricht die Differenz den Vorhersagen eines störstelleninduzierten Prozesses. Da der Schwefel in einer  $\text{ZnS}_x\text{S}_{1-x}$ -Legierung als eine Störung eines idealen ZnSe-Gitters betrachtet werden kann, ist die Störstellenkonzentration in Schichten mit großem Schwefelgehalt hoch und die Wahrscheinlichkeit einer zusätzlichen elastischen Streuung steigt. Der störstelleninduzierte Prozeß überwiegt somit für  $x \geq 0.16$ . In den anderen Fällen handelt es sich um intrinsische Streuprozesse, wie sie anhand der  $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ -Probe erläutert wurden.

In Tab. 4.1.2 ist die Steigung  $dE/dT$  des linearen Zusammenhang zwischen Resonanztemperatur und Anregungsenergie für die ZnSe-ähnlichen LO-Phononen angegeben. Sie spiegelt, wie oben beschrieben, die lineare Temperaturabhängigkeit der Bandlücke der hier untersuchten Proben für den Temperaturbereich  $T > \text{RT}$  wieder. Mit steigendem Schwefelgehalt nimmt diese Steigung  $dE/dT$  ab. Dies ist damit im Einklang, daß ZnS eine geringere Temperaturabhängigkeit zeigt als ZnSe ( $-4.7 \times 10^{-4}$  eV ZnS [LB82],  $-6.9 \times 10^{-4}$  eV ZnSe [shi80]).

$x_{\text{nominal/PL}}$	$E_0(\text{RT})$ eV	$dE/dT$ ( $10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ )	Streumechanismus
0.05	2.713	-6.4	intrinsisch
0.07	2.715	-5.9	intrinsisch
0.16	2.723	-5.9	störstelleninduziert
0.31	2.791	-4.3	störstelleninduziert

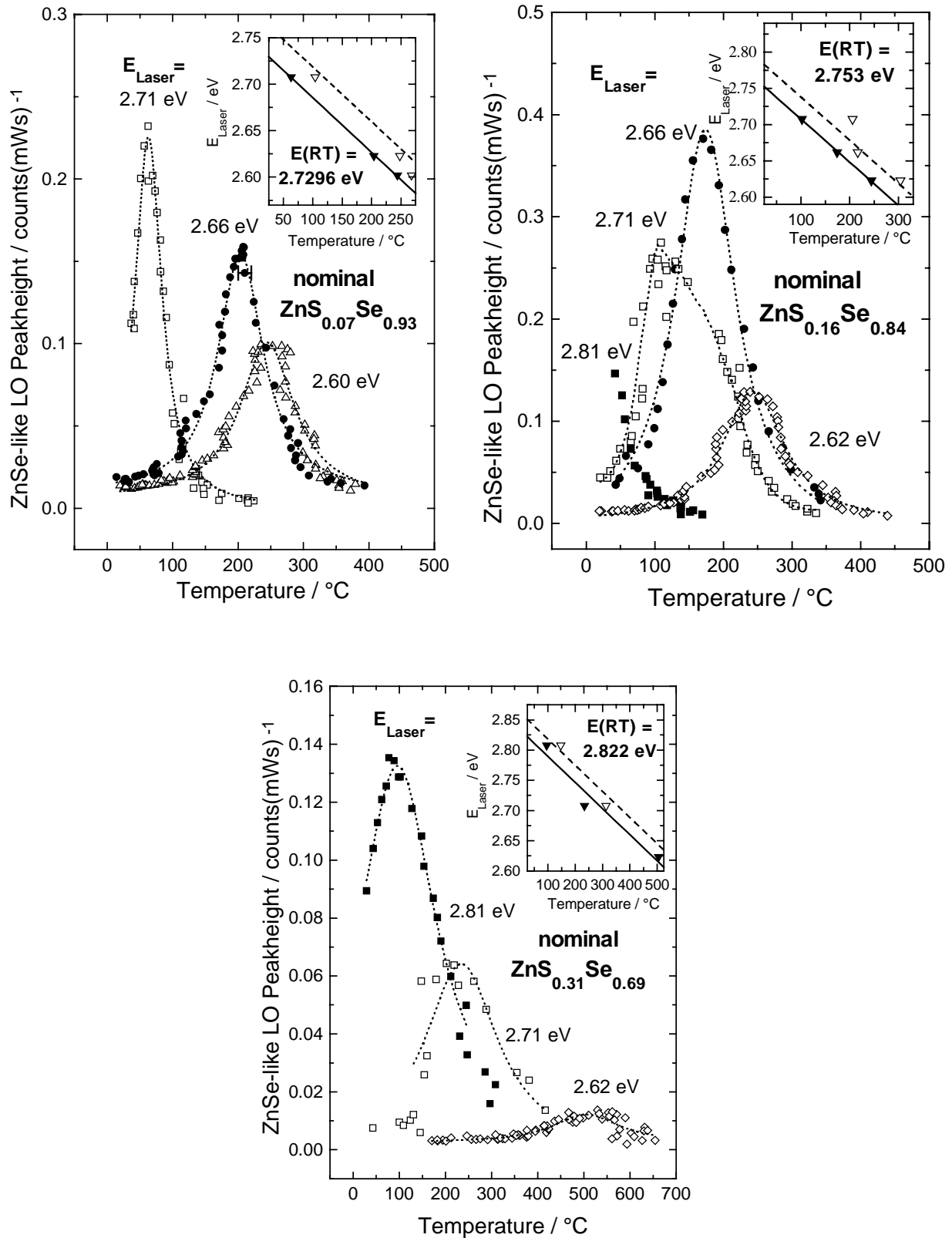
**Tab. 4.1.2:** Bandlücke und Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten.

Über die hier ermittelten Temperaturabhängigkeiten kann nun für die einzelnen Proben ihre Gapenergie ( $E_0$ ) bei RT bestimmt werden (siehe Tab. 4.1.2 und Abb. 4.1.9). Dabei wurden die unterschiedlichen Streuprozesse dadurch berücksichtigt, daß für die Proben mit  $x=0.05$  und  $0.07$  nur die halbe Phononenergie und bei den Proben mit  $x=0.16$  und  $0.31$  die gesamte Energie des entsprechenden Phonons von  $E(\text{RT})$  abgezogen wurde. In Abb. 4.1.9 werden die so gewonnen Bandlücken ( $E_0$ ) über dem Schwefelgehalt der Proben ( $x_{\text{Raman}}$ ) aufgetragen. Die durchgezogene Linie illustriert die Abhängigkeit der Bandlücke vom Schwefelgehalt, wie sie von Newbury *et al.* [new89] aus der Bestimmung der bandkantennahen PL bei RT angegeben wurde. Wie man erkennen kann, liefern die hier gefundenen Ergebnisse einen modifizierten Zusammenhang zwischen  $E_0$  und dem Schwefelgehalt. Eine gute quadratische Anpassung (vgl. Gleichung (36) aus Kap. 2.1.5), dargestellt als gestrichelte Linie, kann unter Verwendung des sogenannten Bowing-Parameters  $b = 0.99 \pm 0.01$  und der Bandlücke  $E_0^{\text{ZnSe}} = 2.714 \pm 0.001$  eV sowie  $E_0^{\text{ZnS}} = 3.637 \pm 0.001$  eV erzielt werden. Die Abweichung ist

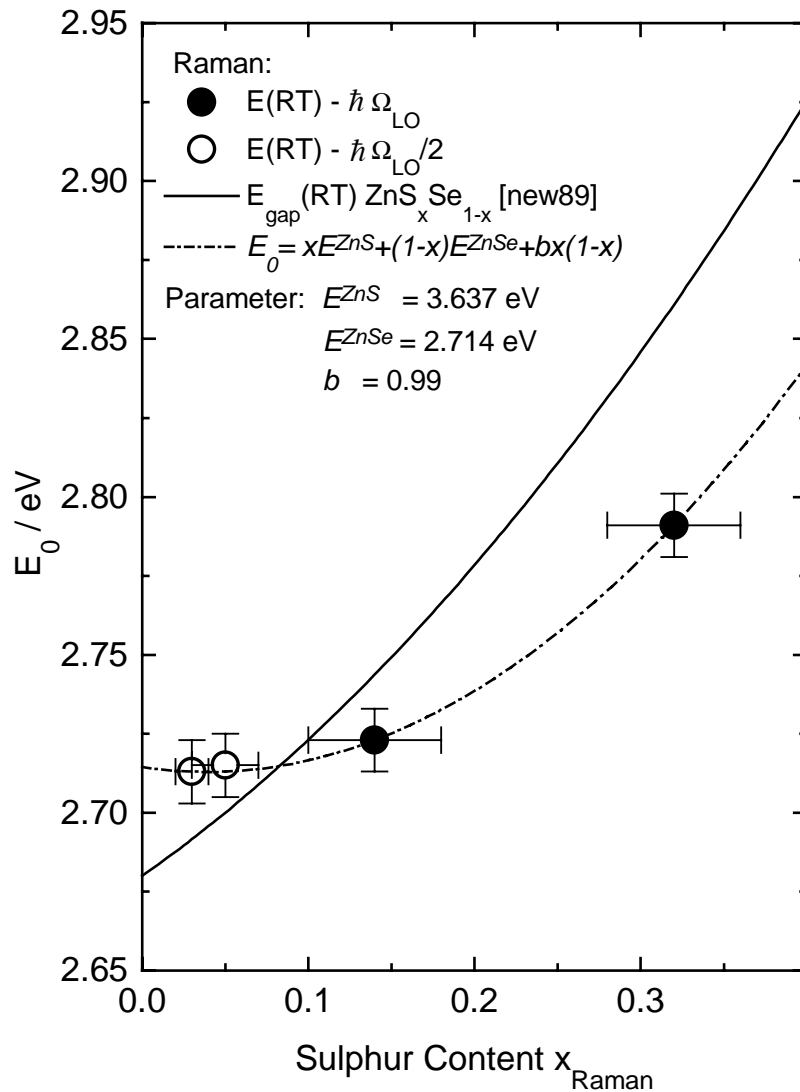
auf die biaxiale Verspannung der Schicht durch die Gitterfehlانpassung zum Substrat zurückzuführen, die mit steigenden Schwefelgehalt von einer kompressiven zu einer tensilen Verspannung wechselt. Eine verspannungsfreie Schicht wird hiernach am Schnittpunkt der durchgezogenen und gestrichelten Linie bei einem Schwefelgehalt von  $x=0.08$  erwartet. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Autoren ( $x=0.06$  [heu91]).

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel an MOVPE  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  / GaAs(100)-Heterostrukturen gezeigt werden, daß der Schwefelgehalt der Schicht direkt durch Bildung der Differenz aus den Raman-Frequenzen der ZnSe- und der ZnS-ähnlichen LO-Mode ermittelt werden kann. Resonante Raman-Streuung wurde durch Variation der Bandlücke über die Proben temperatur eingestellt. Es konnte festgestellt werden, daß der Streumechanismus vom Schwefelgehalt der Probe abhängt. Für geringe Schwefelkonzentration entspricht der Mechanismus der intrinsischen Streuung. Bei  $x \geq 0.16$  handelt es sich um störstelleninduzierte Streuung. Im ersten Fall existiert eine Mischung aus ein- und auslaufender Resonanz sowohl bei der LO- als auch der 2LO-Streuung. Im zweiten Fall ( $x \geq 0.16$ ) handelt es sich um eine reine auslaufende Resonanz. Unter Berücksichtigung dessen kann aus den Resonanzmessungen auf die Bandlücke der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bei RT extrapoliert werden. Die biaxiale Verspannung der Schicht äußert sich durch Erhöhung und Erniedrigung der Bandlücke aufgrund kompressiven bzw. tensilen Stresses. Eine verspannungsfreie und pseudomorph auf GaAs gewachsene Schicht kann hiernach bei einem Schwefelgehalt  $x=0.08$  erzielt werden.





**Abb. 4.1.8a-c:** Streuintensität in Abhängigkeit von der Proben­temperatur zur Bestimmung der Resonanzbedingungen bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Linien sind nur zur Führung des Auges. Die eingefügte Graphik zeigt die entsprechenden Resonanzmaxima der LO- und 2LO-Streuung (geschlossene bzw. offene Symbole).



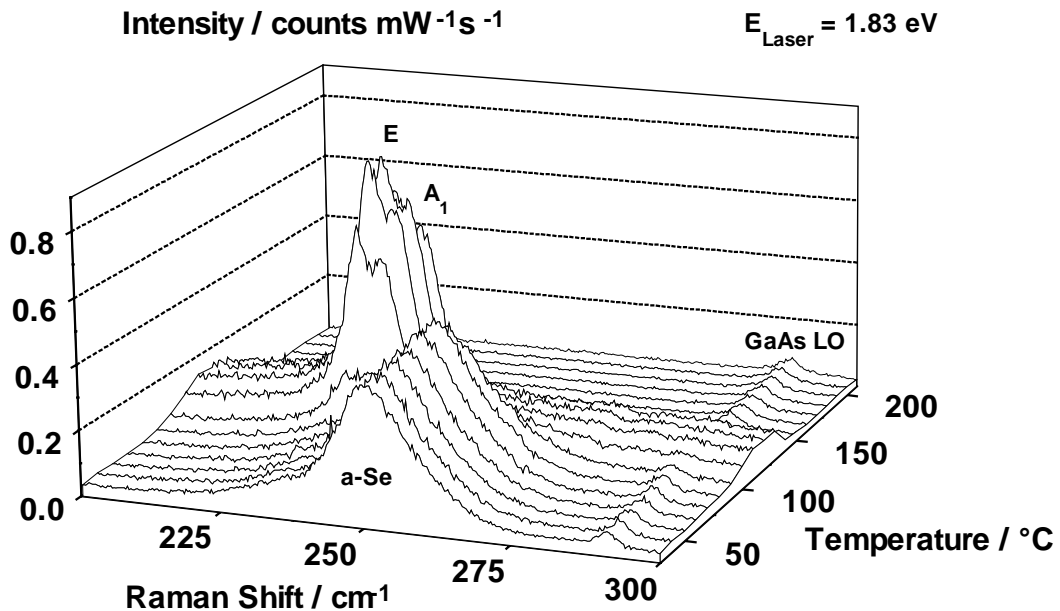
**Abb. 4.1.9:** Bandlücke der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bei RT in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt bestimmt aus den linearen Regressionen der Resonanzmaxima. Der Fehler in  $x$  konnte durch deren Bestimmung mittels verschiedener Meßmethoden (Raman, PL und XRD) abgeschätzt werden. Die unterschiedlichen Streumechanismen wurden berücksichtigt (siehe Text). Die durchgezogene Linie stellt einen Vergleich mit Daten aus der Literatur [new89] her. Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung an die Meßdaten mit einer quadratischen Funktion.

## 4.2 Monitoring von Desorptions-, Adsorptions- und Kristallisationsprozesse sowie Clusterbildung

Die Stärke des Raman-Monitorings soll hier anhand der Präparation einer ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur mit anschließender Antimon (Sb)-Adsorption und Temperung dieses Schichtsystem demonstriert werden.

### 4.2.1 Se-Decapping von *a*-Se /ZnSe /GaAs(100)

Zur Untersuchung von Desorptions- und Adsorptionsprozessen lag eine mit amorphen Se bedeckte ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur vor, die wie unter Kapitel 2.2.3 beschrieben hergestellt wurde. Analog zu den *a*-As/GaAs-Substraten dient auch hier die amorphe Deckschicht aus Se als Schutz vor Oxidation und Kontamination mit Verunreinigungen. Die Se-Deckschicht kann durch thermische Desorption entfernt werden. Es sollte untersucht



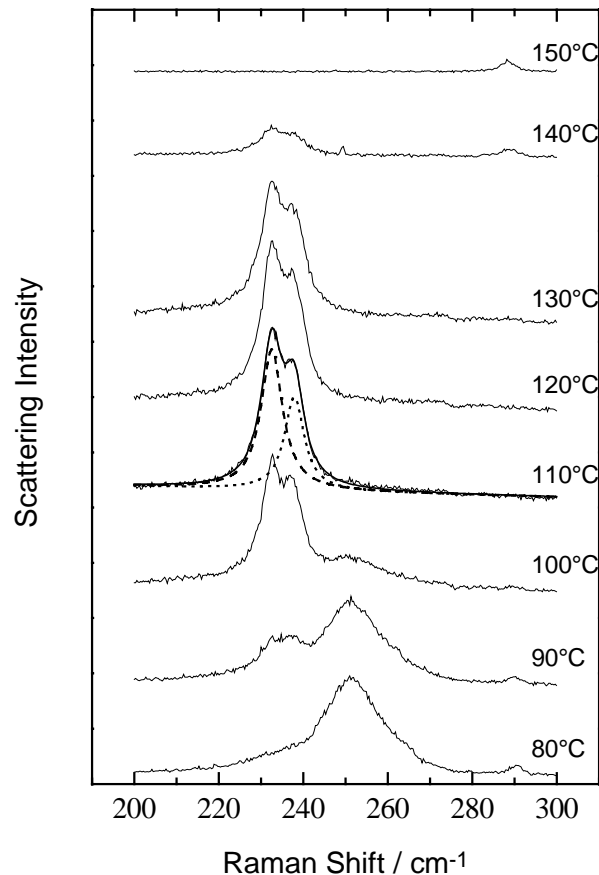
**Abb. 4.2.1:** Serie von Raman-Spektren während der Se-Desorption beim Heizen der *a*-Se/ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur bis auf 200<sup>0</sup>C. Das einfallende Licht ist in [011]-Richtung des Substrats polarisiert; das gestreute Licht wird unpolarisiert detektiert.  $E_{\text{laser}} = 1.83 \text{ eV}$ .

werden, bei welcher Temperatur diese Desorption stattfindet und welchen Änderungen diese Deckschicht während des Desorptionsprozesses unterliegt. Über die Widerstandsheizung des Manipulators der UHV-Kammer wurde hier eine kontinuierliche Temperaturrampe zur Temperung der Probe gefahren. Dabei wurde diese Rampe durch die Thermoelemente auf dem Probenträger sowie den externen PID-Regel kontrolliert. Währenddessen wurden die Raman-Spektren aufgezeichnet. Die wahre Temperatur der Probenoberfläche wurde jedoch durch den Shift der GaAs-LO-Mode bestimmt. In Abb. 4.2.1 werden die *online* beobachteten Raman-Spektren in Abhängigkeit der so ermittelten Temperatur zur Übersicht dreidimensional dargestellt. Um ein resonantes Raman-Signal der Se-Schicht zu erhalten, wurde als Anregungslinie die 676.5 nm (1.83 eV) Linie des  $\text{Kr}^+$ -Lasers verwendet. Die indirekte Bandlücke der trigonalen Phase von Se liegt bei 1.8525 eV und das direkte Gap bei 1.95 eV [mad96; S.163]. Aufgrund der fehlenden Fernordnung sind hingegen amorphe Materialien durch eine graduelle Änderung der elektronischen Zustandsdichte geprägt und besitzen keine scharfe Übergänge zwischen erlaubten und verbotenen elektronischen Bändern wie Kristalle. Trotzdem existieren Bereiche mit geringer oder verschwindender elektronischer Zustandsdichte in amorphen Halbleitern. Die Energielücke in amorphen Halbleiter ist daher kleiner als die Bandlücke in entsprechenden kristallinen Halbleitern; man spricht dann von einem Mobility Gap [adl85]. Die Anregung durch den  $\text{Kr}^+$ -Laser sollte daher bei RT weitestgehend resonant zum Mobility Gap des amorphen Se sein. Erst bei höheren Temperaturen kann dann das Licht prinzipiell auch stärker durch kristallines Se absorbiert werden. Das breitbandige ZnSe wird hingegen weit entfernt von der Resonanz angeregt und ist hier noch transparent. Daher kann eine ZnSe-Mode (z.B. LO-Mode bei  $252\text{ cm}^{-1}$ ) in den entsprechenden Raman-Spektren nicht deutlich erfaßt werden (siehe insbesondere Spektren für  $T > 150^\circ\text{C}$  in Abb. 4.2.1). Das GaAs-Substrat hat eine kleinere Bandlücke als die Energie des anregenden Laserlichtes und ist daher opak. Die entsprechende GaAs-LO-Mode ist in den Spektren sichtbar und liegt für RT bei  $291\text{ cm}^{-1}$ .

Das vorderste Spektrum in Abb. 4.2.1 stammt von der noch mit Se bedeckten Heterostruktur bei RT. Deutlich ist eine breite ausgeprägte Struktur um  $250\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Sie wird dem amorphen Se zugeordnet [moo69]. Eine flache, breite Schulter an der niederenergetischen Seite dieser Struktur deutet, wie später zu erkennen sein wird, auf kristalline Partikel im amorphen Se hin. Die Streuung von der GaAs-LO-Mode bei  $291\text{ cm}^{-1}$  ist nicht sehr intensiv. Sie kann noch beobachtet werden, da die Se-Deckschicht bei RT für das Laserlicht noch hinreichend transparent ist. Da auch mit zunehmender Temperatur die Absorption durch das Se nicht rapide zunimmt, wird die Intensität der GaAs-LO-Mode nicht weiter abgeschwächt. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Halbleitern. Bei kristallinen Halbleitern nimmt die Bandlücke mit steigender Temperatur ab, so daß das einfallende Laserlicht bei einer bestimmten Temperatur den Halbleiter oberhalb seiner Bandlücke anregt und die Absorption des entsprechenden Laserlichts drastisch ansteigt. Bei amorphen Halbleitern, wie hier beim amorphen Se, ist

aufgrund des Mobility Gaps und der graduellen Veränderung der elektronischen Zustandsdichte diese drastische Änderung der Absorption nicht gegeben.

Mit Zunahme der Temperatur schiebt die GaAs-LO-Mode zu kleineren Frequenzen. Bis zu einer Temperatur von 80<sup>0</sup>C ändern sich die Raman-Spektren nicht signifikant. Erst bei weiteren Temperaturerhöhung treten drastische Änderungen auf. Die breite Struktur bei



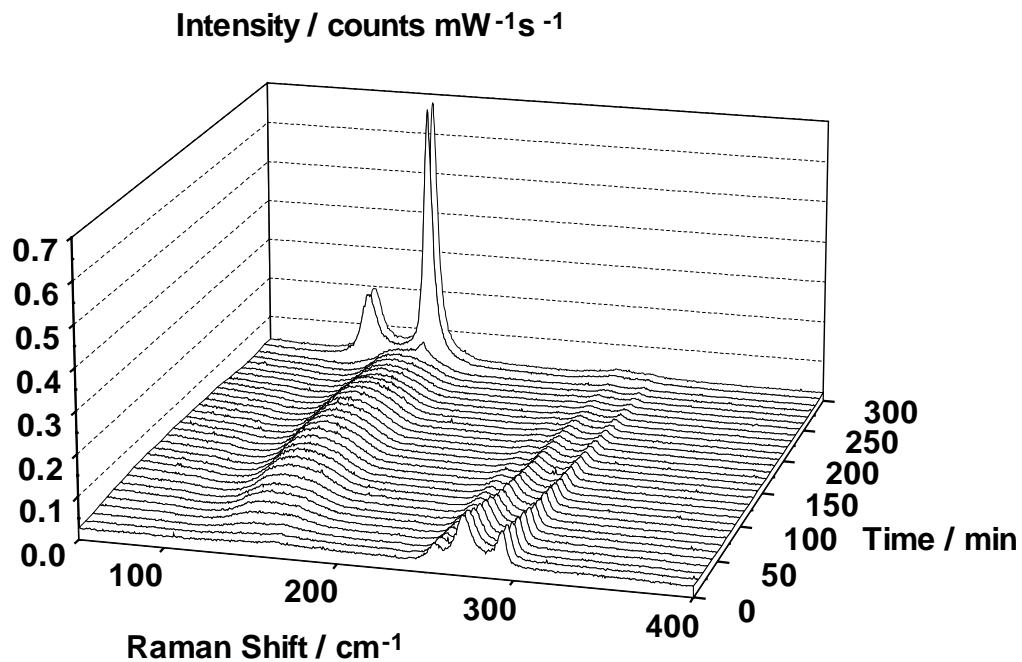
**Abb. 4.2.2:** Einzelne Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen entnommen aus Abb. 4.2.1. Der Phasenübergang von amorphen zu kristallinen Se mit anschließender Desorption des Se ist zu beobachten. In dem Spektrum für 110<sup>0</sup>C sind die E- und A<sub>1</sub>-Mode als Fitkurven mit abgebildet.

250 cm<sup>-1</sup> verschwindet fast schlagartig und zwei neue Strukturen bei 233 cm<sup>-1</sup> und 237 cm<sup>-1</sup> erscheinen. Ein abrupter Phasenübergang zu kristallinem Se vollzieht sich in der gesamten Deckschicht zwischen 90<sup>0</sup>C und 100<sup>0</sup>C. Die Phononschwingungen werden als E- und A<sub>1</sub>-Moden des trigonalen Se identifiziert [moo69]. Der Phasenübergang wird durch den Anstieg der Untergrundstreuung über den gesamten erfaßten spektralen Bereich begleitet und für kleine Wellenzahlen ist diese Streuung etwas größer als im Bereich größerer Wellenzahlen.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß während dieser Kristallisation die diffuse Streuung des Laserlichtes geringfügig aufgrund einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit zunimmt. Die Se-Deckschicht ist dabei nicht mehr transparent und dadurch kann auch die GaAs-LO-Mode in diesen Spektren nicht mehr detektiert werden. Das kristalline Se absorbiert das einfallende Laserlicht weitestgehend, da durch die erhöhte Temperatur nun die Bandlücke des kristallinen Se mit der Laseranregungsenergie übereinstimmt. Erst nach der vollständigen Se-Desorption kann die GaAs-LO-Mode wieder beobachtet werden. Für die Temperaturbestimmung in diesem Bereich wurde so der Temperaturshift der GaAs-LO-Mode in den Spektren zwischen dem Kristallisationspunkt und der anschließenden Desorption interpoliert. In Abb. 4.2.2 wird die Kristallisation und die Desorption detaillierter durch eine Auswahl von Spektren bei verschiedenen Temperaturen aus Abb. 4.2.1 wiedergegeben. Hier ist zu erkennen, daß die E- und  $A_1$ -Moden ab 90<sup>0</sup>C aus der o.g. niederenergetischen Schulter herauswachsen. Erst bei 100<sup>0</sup>C können diese beide Moden spektral aufgelöst werden. Die Kristallisation der gesamten Se-Schicht ist sodann bei 110<sup>0</sup>C vollständige, da die breite Struktur bei 250 cm<sup>-1</sup> ganz verschwunden ist. Die Desorption des kristallinen Se setzt bei 130<sup>0</sup>C ein – die Intensität der E- und  $A_1$ -Mode nimmt dann deutlich wieder ab. Bei 150<sup>0</sup>C ist nur noch die GaAs-LO-Mode zu sehen, das Se ist nun vollständig von der ZnSe-Oberfläche entfernt.

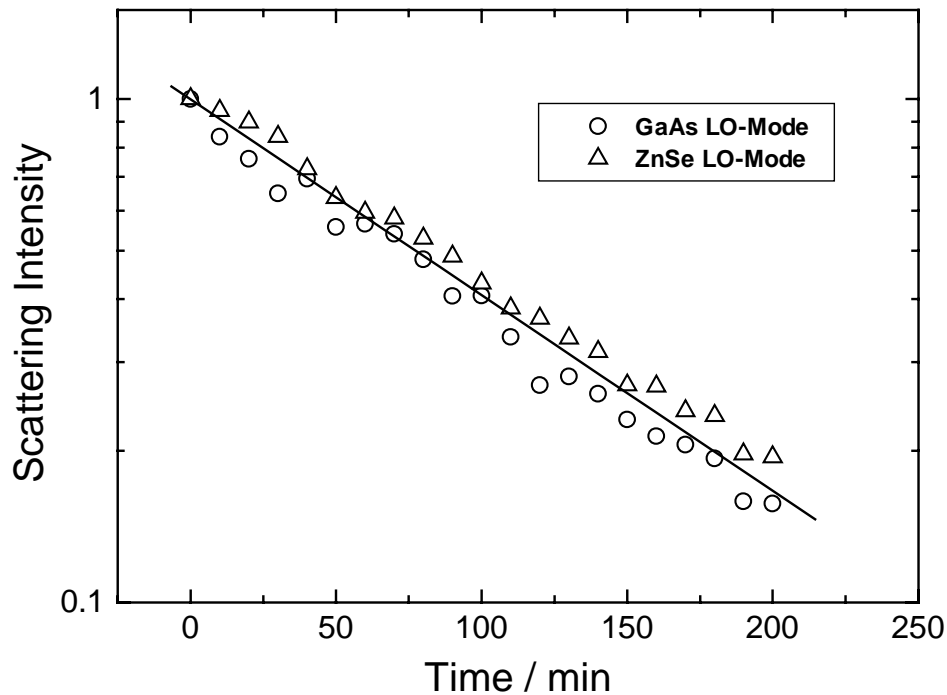
#### **4.2.2 Sb-Adsorption auf ZnSe/GaAs(100)**

Eine ZnSe-Oberfläche, die wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben präpariert wurde, ist wieder auf RT abgekühlt worden und wurde anschließend mit Antimon (Sb) bedampft. Zum Verdampfen des Sb wurde dabei ein selbstgefertigter Tantal-Tiegel benutzt, der über eine Widerstandsheizung erwärmt wird und dessen Öffnung auf die ZnSe/GaAs-Heterostruktur gerichtet ist. Zur Kontrolle eines konstanten Sb-Flusses wurde eine Quarzwaage verwendet. Bei diesem Aufdampfungsprozeß wurden ebenfalls *online*-Raman-Spektren aufgezeichnet. Um diesmal verstärkte Raman-Signale vom Sb zu erhalten, wurde die 514.5 nm (2.41 eV) Linie des Ar<sup>+</sup>-Lasers benutzt. Eine resonante Anregung des elektronischen E<sub>2</sub>-Interbandübergangs des Sb [ric76; S. 223] kann damit erzielt werden.



**Abb. 4.2.3:** Zeitliche Änderungen der Raman-Spektren bei der Deposition von Sb auf ZnSe(100).  $E_{\text{Laser}}=2.41 \text{ eV}$ .

Die Deposition mit Sb wurde ungefähr 300 min durchgeführt. In Abb. 4.2.3 ist der zeitliche Verlauf dieser Deposition durch die Raman-Spektren festgehalten. Das vordere Spektrum zeigt hier das Spektrum der reinen ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur. Da das GaAs-Substrat stark mit Si dotiert ist ( $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), kann in diesem ersten Spektrum neben der ZnSe-LO-Mode bei  $253.4 \text{ cm}^{-1}$  und der GaAs-LO-Mode bei  $291 \text{ cm}^{-1}$  auch eine relativ intensive PLP-Mode des GaAs bei  $270 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Schon nach einigen Minuten erscheint in den darauf folgenden Spektren eine breite Struktur um  $145 \text{ cm}^{-1}$ . Gleichzeitig nimmt die Intensität der LO-Moden der ZnSe-Schicht sowie des GaAs-Substrat exponentiell mit fortschreitender Dauer des Experiments durch die zunehmende Absorption der Sb-Schicht ab. Dies ist in Abb. 4.2.4 dargestellt. Die exponentielle Abnahme der Intensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$  und des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wird allgemein durch das Beer-Gesetz ( $I = I_0 \exp(-\alpha d)$  [ger82; Kap. 10.5.1]) beschrieben. Die entsprechende Intensitätsabnahme der LO-Moden bestätigt somit, daß Sb mit einer konstanten Wachstumsrate abgeschieden wird. Unter Verwendung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha = 8.97 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für polykristallines Sb, entnommen aus den Daten nach Aspnes und Studna [asp75], kann aus der negativen Steigung (durchgezogenen Linie in Abb. 4.2.4 nach Beer-Gesetz) die Wachstumsrate des Sb zu 3 nm/h bestimmt werden. Damit kann jedem Raman-Spektrum dann auch eine bestimmte Schichtdicke zugeordnet werden.



**Abb. 4.2.4:** Exponentielle Abnahme der Intensität der LO-Moden des GaAs-Substrates (○) und der ZnSe-Schicht (△) während der Deposition von Sb auf eine ZnSe(100)-Oberfläche. Die Intensität der Moden bei unbedeckter Oberfläche wurden auf eins normiert. Die Streuintensität ist in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Die Sb-Wachstumsrate wurde hiermit auf 3.0 nm/h bestimmt.

Nach ca. 230 min hat die Sb-Bedeckung eine Dicke erreicht, bei der es zu einer strukturellen Veränderung in der Schicht kommt. Dies ist durch eine schlagartige Änderung der Raman-Spektren zu verzeichnen (Abb. 4.2.3). Zwei neue Moden bei  $117\text{ cm}^{-1}$  und  $155\text{ cm}^{-1}$  sind zu erkennen. Sie können den Phononmoden des trigonalen Sb zugeordnet werden; dabei handelt es sich um die zweifach entartete  $E_g$ -Mode (Deformation senkrecht zur Kristallachse) sowie die  $A_{1g}$ -Mode (Deformation längs der Kristallachse) [sha71,ess96; S. 153f.]. Eine Kristallisation der gesamten Sb-Schicht tritt somit zu diesem Zeitpunkt ein. Dies wird dadurch hervorgerufen, daß in der Sb-Schicht während der Schichtdickenzunahme eine so große Oberflächenenergie aufgebaut wird, so daß eine kritische Energie überschritten und durch die Kristallisation eine Energieminimierung erzielt wird. Mittels der zuvor bestimmten Wachstumsrate des Sb ergibt sich eine kritische Schichtdicke von 13.5 nm für diesen Kristallisationsprozeß. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von anderen Autoren unter Verwendung von Molekularstrahl-Deposition und Cluster-Beam-Deposition für Sb-Abscheidung auf GaAs(110), amorphe Kohlenstoffschichten sowie Glas- und Quarzsubstraten gefunden [ple86,fuc91,has80]. Diese Experimente wurden hingegen nicht *online* durchgeführt



oder die Sb-Kristallisation wurde nur unter Observation der Oberflächenmorphologie fotografisch festgehalten. Die ermittelte kritische Schichtdicke für Sb auf GaAs(110) [ple86] ist etwas kleiner als die hier gefundene. Die Unterschiede zu früheren Ergebnissen liegen einerseits an der Verwendung der unterschiedlichen Substrate sowie andererseits daran, daß dort zur Aufzeichnung der Raman-Spektren die Sb-Bedampfung unterbrochen und die Probe transferiert werden mußte. Bei der Bedampfung anderer amorpher und kristalliner Materialien (z.B. Quarz) mit Sb wurde ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung eine Kristallisation bei einer Schichtdicke von 15 nm bestimmt. Es ist zudem bemerkenswert, daß eine anschließende Untersuchung der bedampften Oberfläche an einer anderen Stelle, die während des Experimentes nicht der Laserstrahlung ausgesetzt war, die Kristallisation noch nicht vollständig abgeschlossen war. Dort konnte in den Raman-Spektren im wesentlichen noch ein starker amorpher Anteil des Sb beobachtet werden. Das bedeutet, daß der Sb-Kristallisationsprozeß durch die gleichzeitige Einstrahlung von Laserlicht beschleunigt wird.

Durch das Raman-Monitoring kann so die Kristallisation während der Sb-Abscheidung ohne Unterbrechung dieses Prozesses, der innerhalb weniger Minuten stattfindet, direkt beobachtet werden und eine Bestimmung der kritischen Schichtdicke von 13.5 nm war damit möglich. Dies zeigt, daß das Raman-Monitoring zur Kontrolle und Analyse von Kristallisationsprozessen hervorragend eingesetzt werden kann.

### ***4.2.3 Si-Clusterbildung an der Halbleitergrenzfläche von ZnSe/GaAs(100)***

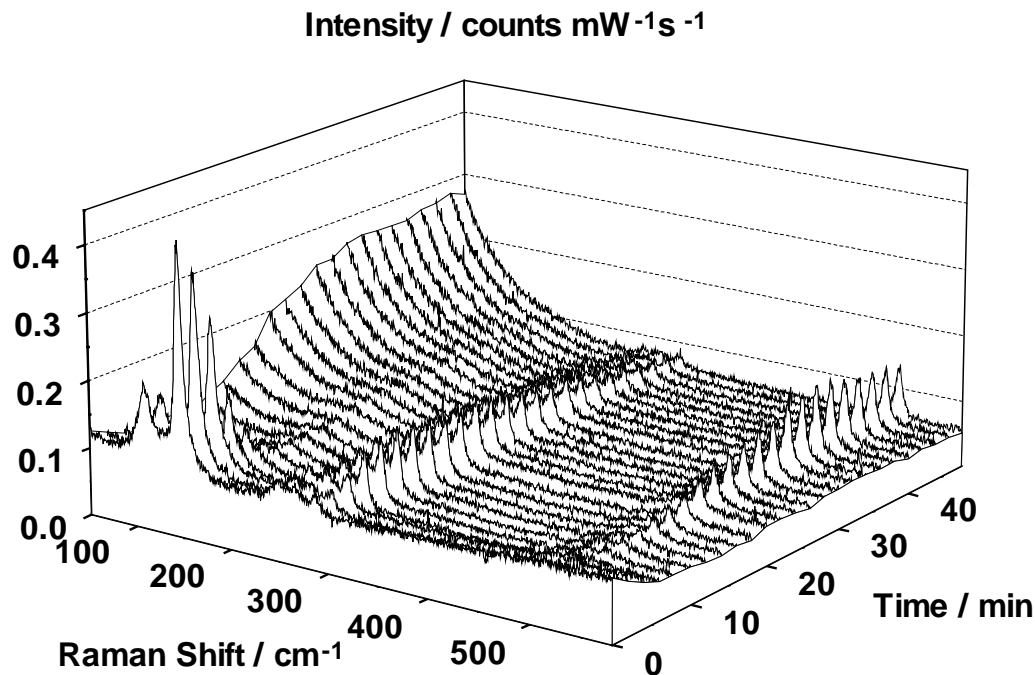
In dem vorangegangenen Kapitel wurde die Kristallisation von Sb auf der ZnSe(100)-Oberfläche einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur beschrieben. Im Folgenden soll die Desorption des Sb durch anschließendes Heizen der Probe untersucht werden. Hierzu wurde die mit Sb bedeckte Probe, die in Kap. 4.2.2 untersucht wurde, langsam auf die Temperatur von ca. 280°C aufgeheizt und dort für mehrere Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anhand der GaAs-LO-Mode, die nach der Desorption der Sb-Schicht wieder beobachtet werden konnte, wurde mittels der Frequenzverschiebung gegenüber RT festgestellt, daß die Proben temperatur von 280°C nur mit einer Toleranz von etwa  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  eingestellt werden konnte. Der Prozeß wurde wiederum mittels Raman-Monitoring verfolgt. Abb. 4.2.5 zeigt die zeitliche Entwicklung der Spektren innerhalb von ca. 45 Minuten während der Sb-Desorption nach Erreichen von 280°C.

Das vordere Spektrum in Abb. 4.2.5 zeigt wie schon bekannt die  $E_g$ - und der  $A_{1g}$ -Schwingungsmoden verursacht durch die kristalline Bedeckung des Sb. Des weiteren können mit geringer Intensität in diesem Spektrum die LO-Moden des ZnSe und des GaAs sowie die PLP-Mode des Si-dotierten GaAs-Substrates beobachtet werden. In den ersten 10 Minuten nach Erreichen von 280°C reduziert sich die Intensität der  $E_g$ - und der  $A_{1g}$ -Mode drastisch.

Dies ist ein Indikator für die Desorption des Sb, denn gleichzeitig verstärken sich die dem ZnSe und GaAs zugeordneten Moden. Dabei erfährt die GaAs-LO-Mode eine größere Intensitätszunahme als die beiden anderen Moden (ZnSe-LO-Mode und PLP-Mode). Eine Erklärung für das letztgenannte wird später versucht. Dazu müssen aber weitergehende Betrachtungen erst erläutert werden.

Nach weiteren 10 Minuten sind die Sb-Strukturen in den Spektren kaum noch sichtbar und nach insgesamt 30 Minuten bei 280<sup>0</sup>C sind sie vollständig verschwunden. Zum selben Zeitpunkt steigt aber die Untergrundstreuung zur niederenergetischen Seite der Spektren kontinuierlich um ca. den Faktor drei an. Dies wird erneut durch eine gleichzeitige Abschwächung der Raman-Signale der ZnSe- und GaAs-LO-Moden begleitet. Beides wird darauf zurückgeführt, daß die ZnSe/GaAs-Heterostruktur an der Grenzfläche oder an der Oberfläche nach dieser Behandlung eine starke Rauigkeit aufweist. Bei einer Streuung an rauen Oberflächen wird die Intensität und HWB des elastisch gestreuten Lichtes (Rayleigh-Streuung bei 0 cm<sup>-1</sup>) größer, und es werden die Raman-Signale aus darunter liegenden Schichten aufgrund diffuser Streuung schwächer. Während durch den Temperungsprozeß eine verstärkte Probenrauigkeit erzeugt wird, tritt nun gleichzeitig in den Raman-Spektren eine weitere Struktur bei 514 cm<sup>-1</sup> auf. Die Intensität dieser Mode nimmt stark mit Dauer der Temperung zu, hingegen ist von den ursprünglichen Moden der Heterostruktur nach 45-minütiger Temperung in den Spektren fast nur noch die GaAs-LO-Mode sichtbar. Die Intensität der ZnSe-LO-Mode und die PLP-Mode nähern sich der Nachweisgrenze.

Nach erneuten Abkühlen der Probe bleibt die neu aufgetretene Raman-Struktur bestehen. Sie hat eine asymmetrische Linienform und hat aufgrund der Temperaturerniedrigung nun ein Maximum bei 519 cm<sup>-1</sup>. Nach der Se-Desorption der gleichen Probe bei einer maximalen Temperung von 200<sup>0</sup>C ist diese Struktur im RT-Raman-Spektrum, wie Abb. 4.2.6 zeigt, noch nicht zu erkennen. Die Frequenzposition ist nahe der LO/TO-Phononfrequenz des Si (520 cm<sup>-1</sup>). Dies deutet daraufhin, daß bei einer Temperatur über 280<sup>0</sup>C aus dem stark Si-dotierten GaAs-Substrat das Dotiermaterial Si zur ZnSe/GaAs-Grenzfläche segregiert und dort Cluster bildet. Ein Vergleich mit Raman-Spektren an Si und den entsprechenden Linienformsimulationen gemäß dem *Spatial-Correlation*-Modell (SCM), die von H. Richter *et al.* [ric81] und I.H. Campbell *et al.* [cam86] durchgeführt wurden, läßt sich aus der HWB der Si-LO/TO-Mode sowie deren Frequenzverschiebung eine Korrelationslänge von ca. 60 Å ermitteln. In erster Näherung spiegelt die Korrelationslänge den mittleren Durchmesser der Si-Cluster wider (vgl. auch Kapitel 2.1.2). Im kleinen Bild der Abb. 4.2.6 ist als durchgezogene Linie eine entsprechende Simulation zusammen mit einem Ausschnitt des gemessenen Raman-Spektrums der LO/TO-Mode der Si-Cluster dargestellt. Es wurden dabei die Simulationsparameter aus der Literatur entnommen (Gitterparameter  $a=5.431$  Å [mad96; S. 15], natürliche HWB 4 cm<sup>-1</sup> bei RT [bal83] und die Dispersionsrelation der LO/TO-Mode von Si nach Bilz [bil79]). Andererseits zeigen auch neuere theoretische Berechnungen von einzelnen Si<sub>n</sub>-Clustern ( $n=8, 20$ ), daß bei 515 cm<sup>-1</sup> bzw. 505 cm<sup>-1</sup> schwache Raman-Moden



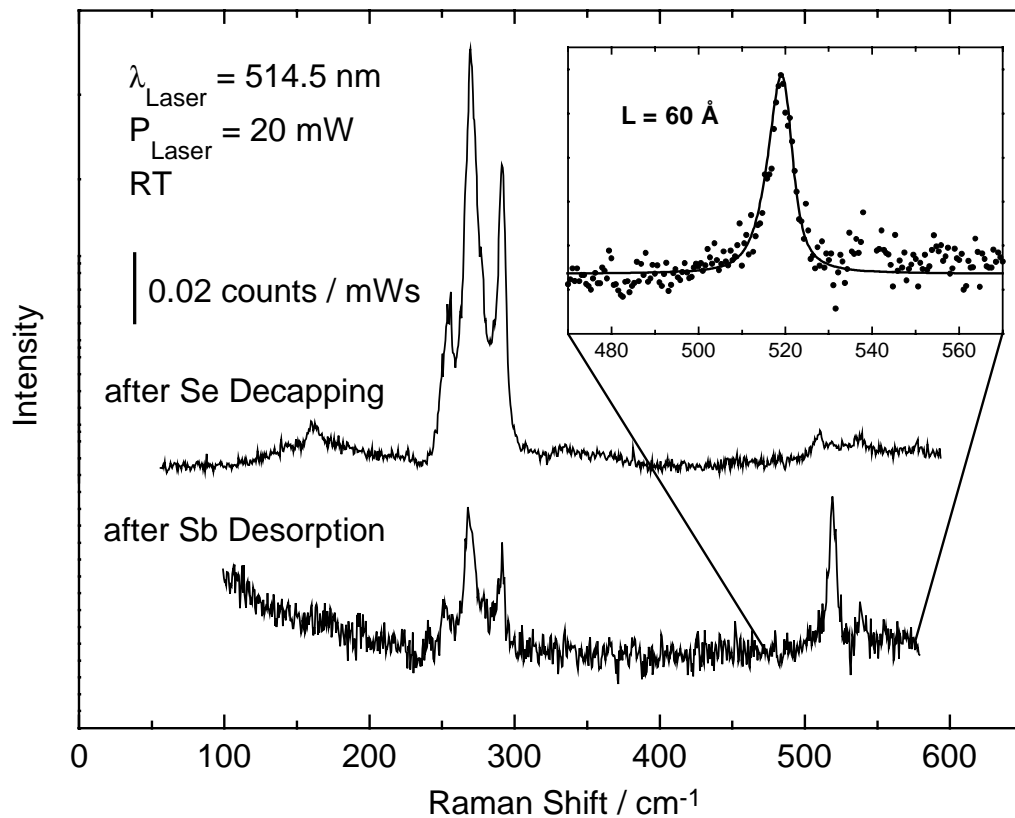
**Abb. 4.2.5:** Entwicklung der Raman-Spektren während des Aufheizens der Sb/ZnSe/GaAs-Heterostruktur. Die Proben temperatur beträgt  $280^{\circ}\text{C}$ ; das GaAs-Substrat ist hoch Si-dotiert. Das einfallende Licht ist in  $[011]$ -Richtung des Substrats polarisiert; das gestreute Licht wird unpolarisiert detektiert.  $E_{\text{Laser}}=2.41\text{ eV}$ .

erwartet werden [jac97,ped96]. Vermutlich bilden zudem mehrere Si-Cluster ein rauhes Interface zwischen ZnSe und GaAs. Dadurch läßt sich auch das Auftreten der starken Untergrundstreuung für kleine Wellenzahlen nach ca. 10 min in den Spektren von Abb. 4.2.5 erklären. Diese Vermutung, das eine Clusterbildung stattfindet, wird durch weitere Faktoren bestärkt. Das Verhältnis der integralen Intensität (Fläche unter einem Raman-Peak) der PLP-Mode zu der der GaAs-LO-Mode ändert sich geringfügig zugunsten der GaAs-LO-Mode. Dies kann aus dem Vergleich der RT-Spektren von Abb. 4.2.6 ermittelt werden, ist aber nicht signifikant genug, um daraus weitere quantitative Ergebnisse abzuleiten. Deutlicher ist hier zudem eine signifikante Verschiebung der PLP-Mode um  $1\text{ cm}^{-1}$  bis  $2\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen zu verzeichnen (aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses des Spektrum nach der Sb-Desorption sind die Modenshifts nur mit einem großen Fehler bestimmbar). Beides deutet jedoch darauf hin, daß die Konzentration der aktivierten Donatoren abnimmt. Eine Abnahme der Intensität der entsprechenden PLP-Mode korreliert somit mit der Clusterbildung.

Weiterhin kann eine signifikante Verschiebung um ca.  $1.4 \text{ cm}^{-1}$  bei der ZnSe-LO-Mode beobachtet werden. Nach der Temperung liegt die Mode bei ca.  $252 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend einer unverspannten ZnSe-Schicht. Zuvor war die ZnSe-Schicht auf dem GaAs-Substrat pseudomorph verspannt. Die Si-Segregation an das Interface der Heterostruktur verursacht somit auch eine Modifikation der ZnSe-Schicht. Eine vollständige Relaxation der biaxialen Verspannung der pseudomorph aufgewachsenen ZnSe-Schicht ist dabei nicht völlig auszuschließen.

Bei der GaAs-LO-Mode hingegen ist keine Verschiebung zu beobachten. Da die entsprechende LO-Mode aus der Ladungsträgerverarmungszone des GaAs an der Grenzfläche der Heterostruktur stammt und dort unabhängig von den Ladungsträgern der Si-Dotierung ist, kann man hier mit dieser LO-Mode eine gezielte Aussage über das Interface der Heterostruktur machen. Eine signifikante strukturelle Veränderung des GaAs-Substrates und der Grenzflächenmorphologie während der Si-Clusterbildung kann aufgrund der unveränderten Linienform der GaAs-LO-Mode ausgeschlossen werden.

An ähnlichen Se-bedeckten ZnSe/GaAs-Heterostrukturen wurden zusätzliche Versuche der Proben temperung durchgeführt. Bei keiner dieser Proben war das GaAs-Substrate so hoch mit Si dotiert wie bei der hier untersuchten Probe. Bei diesen ZnSe/GaAs-Heterostrukturen ist durch eine alleinige, mehrstündige Temperung keine Clusterbildung beobachtet worden.



**Abb. 4.2.6:** Vergleich der RT-Raman-Spektren der ZnSe/GaAs-Heterostruktur direkt nach der Se-Desorption bei 200<sup>0</sup>C (a) und nach der Sb-Desorption bei 280<sup>0</sup>C (b). Nach einer Temperung von 280<sup>0</sup>C ist eine asymmetrische Struktur bei 519 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die bei einer Temperung von 200<sup>0</sup>C noch nicht erscheint. Im kleinen Ausschnitt wird dieser Bereich vergrößert dargestellt. Die Meßwerte sind als Punkte wiedergegeben, die durchgezogene Linie stellt eine Simulation nach dem Spatial-Correlation-Modell dar.

### 4.3 Monitoring des Wachstums von II-VI-Halbleitern

Dieses Kapitel bildet einen zentralen Abschnitt der gesamten Arbeit. Erstmals wurden hier *online*- und *in situ*-Raman-Spektren der Epitaxie von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x > 0$ ) und stickstoffdotiertem ZnSe bei Wachstumstemperatur aufgezeichnet, ohne das Wachstum zu unterbrechen. Das epitaktische Verhalten breitbandiger II-VI-Halbleiterschichten beim Wachstum auf GaAs wird so auf kristalline Qualität, Verspannungen und chemische Zusammensetzung der Schicht untersucht. Ebenso können Veränderungen im Substrat beobachtet sowie die entsprechenden optischen Brechungsindizes bei typischen Wachstumstemperaturen bestimmt werden. Der Unterschied zwischen dem Wachstum mit/ohne Beleuchtung während der Deposition wird erläutert.

#### 4.3.1 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ auf GaAs(100)

Das Wachstum von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  auf GaAs(100) wurde bei Substrattemperaturen von  $T = \text{RT}$  bis  $270^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei werden Schichten mit einem Schwefelgehalt von  $x = 0.12$  bis  $0.27$  untersucht. Die Arbeit beschränkt sich auf diesen kleinen Bereich der Schwefelkonzentration, da die geeignete Wahl der Anregungsenergien der resonanten Raman-Streuung für solche Konzentrationen bekannt ist (vgl. Resonanzmessungen an den  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -MOVPE-Proben). Weitestgehend sind dies auch die technisch relevanten Konzentrationen, aus denen II-VI-Bauelemente wie  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Quantentröge für Halbleiterlaser erstellt werden [lan95].

Für die Herstellung der Schichten wurde die unter Kap. 3.2 beschriebene UHV-Kammer benutzt. Der Basisdruck vor Beginn der Epitaxie betrug  $p \approx 1 \times 10^{-10}$  mbar. Als Substrate wurden As-gecappte GaAs(100)-Wafer verwendet, deren amorphe As-Deckschicht kurz vor Beginn des Wachstums unter UHV-Bedingungen, wie unter Kap. 2.2.1.1 beschrieben, thermisch entfernt wurde, um eine  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion der GaAs-Oberfläche zu erhalten. Für die Epitaxie wurde polykristallines ZnSe (6N) und ZnS (5N) aus zwei Knudsen-Zellen thermisch verdampft. Die Evaporation der binären Komponenten (Compound-Source) hat den Vorteil, daß jeweils die II- und die VI-Komponente zueinander stöchiometrisch im Molekularstrahl vorliegen [gol63,ohk95]. Vor Beginn der Epitaxie wurde das Flußverhältnis zwischen den beiden Quellen, das durch die Betriebstemperatur der Zellen eingestellt werden kann, anhand des entsprechenden Partialdruckes des Zn (II-Komponente) in der MBE-Kammer durch ein Quadrupol-Massenspektrometer gemessen bzw. abgeschätzt. Der Gesamtdruck in der Kammer während des Wachstumsexperiments betrug ca.  $3 \times 10^{-9}$  mbar.

Die Proben wurden für das Raman-Monitoring mit Emissionslinien des HeCd- und Ar<sup>+</sup>-Lasers (441.6 nm, 465.8 nm und 472.7 nm) resonant angeregt. Die Laserleistung des ca. 100 µm großen Spots auf der Probe war dabei  $P \leq 15$  mW. Alle Raman-Spektren wurden in Rückstreugeometrie  $100(011,011)\bar{1}00$  aufgezeichnet. Neben der Verwendung resonanter Anregungsbedingungen wurde auch der Eintrittsspalt des Monochromators ca. 150 µm weit geöffnet, um schon für extrem kleine ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schichten ein hinreichendes Raman-Signal detektieren zu können. Die spektrale Auflösung des Monochromators liegt dabei zwischen 4.3 cm<sup>-1</sup> und 8.2 cm<sup>-1</sup>. Veränderungen und Abweichungen einzelner Moden, die mehr als 0.5 cm<sup>-1</sup> betragen, können jedoch in zeitlich aufeinanderfolgenden Spektren aufgrund der großen Anzahl von Pixeln auf der CCD-Kamera (1024 pro Zeile) gut detektiert werden.

Für einzelne Proben wurden im Anschluß an die Epitaxie der ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schichten *in situ* die Photolumineszenz (PL) der Proben bei RT aufgezeichnet. Hierzu wurde eine Probe mit der 3.81 eV (325 nm) HeCd-Emissionslinie ( $P < 12$  mW) angeregt und das PL-Spektrum mit dem Single-Monochromator (150 Striche/mm,  $f = 300$  mm, spektrale Auflösung: 18 meV) gemessen. Ebenso wurden µ-Raman-Messungen bei RT durchgeführt.

#### 4.3.1.1 *Einfluß des Laserlichtes auf das Schichtwachstum*

Bevor auf die Ergebnisse des Wachstumsmonitoring eingegangen wird, soll darauf hingewiesen werden, daß das MBE-Wachstum von II-VI-Halbleitern bei einer gleichzeitigen Beleuchtung mit einem Laser zusätzlich einer durch Photonen induzierten Desorption des ZnSe unterliegt. Durch das eingestrahlte Laserlicht wird dieser Desorptionsprozeß im Laserfokus aktiviert, der das Wachstum modifizieren. Aus der Arbeit von Drews [dre94] ist vom Raman-Monitoring an ZnSe-Schichten bekannt, daß daher am Ort des Laserfokus auf der Probe eine kleinere Wachstumsrate herrscht als an den unbestrahlten Probenstellen. Eine Absorption der Photonen und somit eine Anregung oberhalb der Bandlücke ist dazu jedoch notwendig. Im Anschluß an die Schichtherstellung ist der Schichtdickenunterschied um den Laserfokus durch Interferenzringe deutlich zu erkennen.

Unter dem Lichtmikroskop konnten diese Interferenzringe auch für die ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schichten beobachtet werden, die bei ihrer Herstellung oberhalb der entsprechenden Bandlücke angeregt wurden. Hier stellt sich aber nun die weitergehende Frage, inwieweit die Stöchiometrie der ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schicht durch die Laserbeleuchtung während des Experimentes beeinflusst wird.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie wurden im Anschluß an der Herstellung der ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schicht µ-Raman-Untersuchungen mit den Ar<sup>+</sup>-Linien 465.8 nm und 457.9 nm und zudem mit der HeCd-Linie 441.6 nm bei geringer Laserleistung ( $< 10$  mW) durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe des Laserlichtes erhält man Informationen aus unterschiedlichen Schichttiefen.

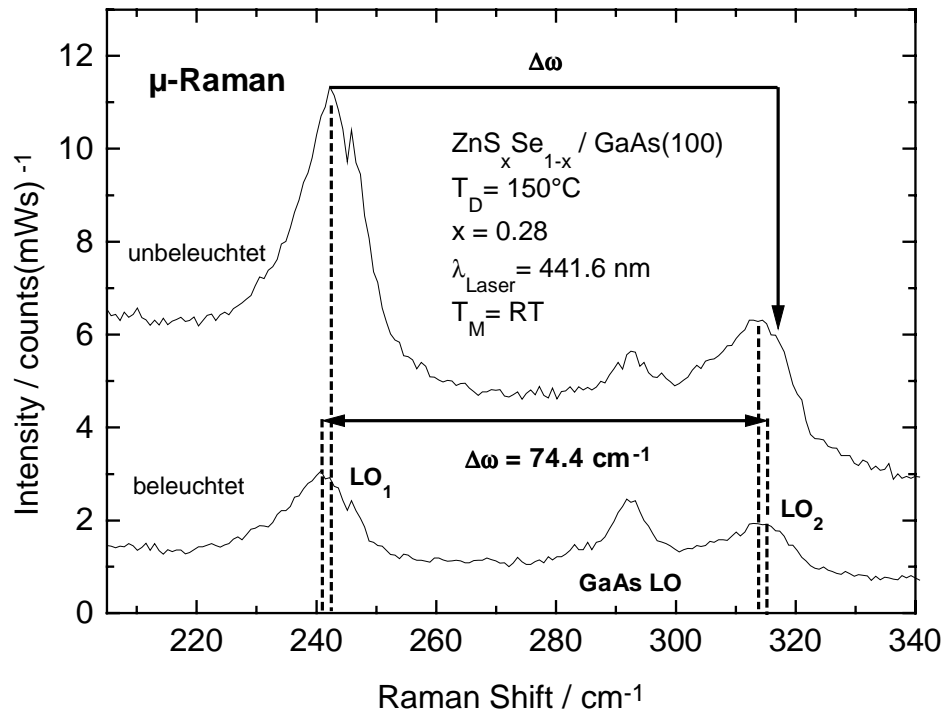
In Abb. 4.3.1 sind  $\mu$ -Raman-Spektren von zwei unterschiedlichen Probenpositionen einer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht bei RT wiedergegeben. Dabei wurde nur eine der beiden Probenstellen aufgrund des Raman-Monitorings während der Herstellung der Schicht (Depositionstemperatur  $T_D = 150^\circ\text{C}$ ) kontinuierlich mit einem Laser (441.6 nm, 12 mW, Fokus- $\varnothing \sim 100 \mu\text{m}$ ) beleuchtet. An der beleuchteten Probenstelle erkennt man zwischen der ZnSe- ( $\text{LO}_1$ ) und der ZnS-ähnlichen ( $\text{LO}_2$ ) Mode einen Unterschied von  $\Delta\omega = 74.4 \text{ cm}^{-1}$ . Wie unter Kap. 2.1.3 dargelegt wurde, kann man unter Zuhilfenahme der Daten aus [hay91] über die relative Frequenzposition  $\omega(\text{LO}_2) - \omega(\text{LO}_1)$  die Schwefelkonzentration  $x$  bestimmen [bra67, hay91]. Hier entspricht dies einem Schwefelgehalt von  $x = 0.28$ . Das obere Spektrum stammt von einer während des Wachstums unbeleuchteten Stelle der gleichen Probe. Hier ist die ZnSe-ähnliche Mode im Vergleich zum unteren Spektrum etwa  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  zu höherer Frequenz verschoben. Hingegen ist bei der ZnS-ähnlichen Mode der Unterschied nicht so signifikant. Für die unbeleuchtete Probenstelle liegt diese Mode etwa  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als in dem Spektrum für die beleuchtete Stelle, soweit die starke Verbreiterung der  $\text{LO}_2$ -Mode diese Bestimmung exakt zuläßt. Deutlich ist jedoch die Differenz zwischen  $\text{LO}_1$ - und  $\text{LO}_2$ -Mode für den unbeleuchteten Bereich reduziert (siehe dazu Markierung  $\Delta\omega$  in Abb. 4.3.1, die für beide Spektren eine Differenz von  $74.4 \text{ cm}^{-1}$  angibt). Sowohl die Verschiebung der  $\text{LO}_1$ -Mode als auch die reduzierte Differenz  $\Delta\omega$  für die unbeleuchteten Schicht deuten hier auf einen geringeren Schwefelgehalt als an der beleuchteten Stelle hin. Aus den Daten von Kap. 2.1.3 und [hay91] ergibt sich daraus ein Schwefelgehalt von nur  $x = 0.265$  für den unbeleuchteten Bereich. Folglich ist die Desorption von Se-Atomen relativ zur Desorption der Schwefels an den beleuchteten Probenstellen während des Wachstums größer gewesen als in den unbeleuchteten Bereichen. Die verringerte Wachstumsrate im Laserfokus steht daher in einem engen Zusammenhang mit einem verminderten Einbau von Se-Atomen.

Aus zwei Gründen wird ausgeschlossen, daß die Verschiebung der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Moden durch unterschiedliche Verspannungen in der Schicht verursacht sein könnte. Erstens gelten für die beiden genannten Moden einer Schicht die gleichen Gittereigenschaften und -parameter (z.B. Elastizitätskoeffizienten), so daß die Moden bei einer Verspannung in die gleiche Richtung schieben und die Differenz zwischen den Moden bei gleichem Schwefelgehalt aber unterschiedlichen Verspannungen nicht variiert. Als zweites Argument kann hier insbesondere die unveränderte Frequenzlage der GaAs-LO-Mode des Substrates herangezogen werden. In beiden Fällen liegt sie bei  $292.7 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit ca.  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben als bei einem unverspannten GaAs-Substrat. D.h. am Interface zum Substrat liegt in beiden Fällen die gleiche kompressive Verspannung des Substrates vor.

Bei allen anderen untersuchten  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben wurde ebenso ein geringfügiger Unterschied von  $\Delta x \approx 0.01 \dots 0.02$  zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Probenstellen festgestellt. In allen Fällen war dabei der Schwefelgehalt der unbeleuchteten Schicht geringer. Dies bestätigt die These, daß die Desorption von Se gegenüber S durch den photonassistierten



Prozeß bevorzugt wird. Dies spricht dafür, daß für die Bindungen Zn-Se und Zn-S unterschiedliche Aktivierungsenergien für ihre entsprechenden Desorptionsprozesse existieren.

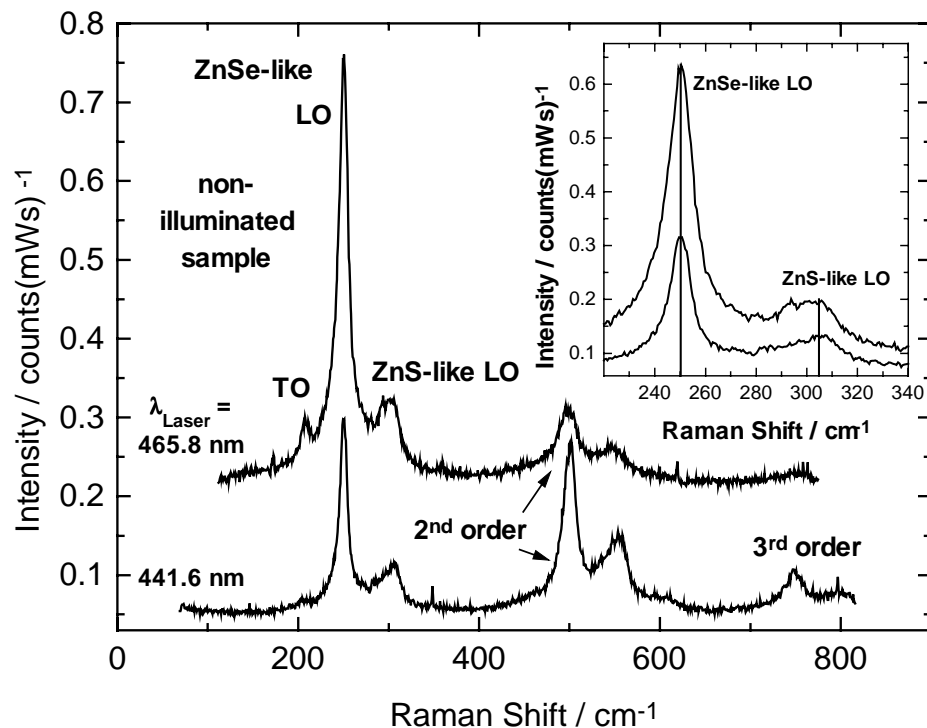


**Abb. 4.3.1:** Ex situ- $\mu$ -Raman-Spektren von zwei unterschiedlichen Probenpositionen einer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht bei RT. Eine Probenstelle wurde während der Herstellung der Schicht (Depositionstemperatur  $T_D = 150^\circ\text{C}$ ) kontinuierlich mit einem Laser (441.6 nm, 12 mW, Fokus- $\varnothing \sim 100 \mu\text{m}$ ) beleuchtet (unteres Spektrum). Das obere Spektrum stammt von einer unbeleuchteten Stelle der gleichen Probe. Die vertikalen gestrichelten Linien geben die Peakpositionen an. Um den Unterschied hervorzuheben, ist  $\Delta\omega$  des unteren Spektrums im oberen Spektrum mit der gleichen Größe eingetragen worden.

Bei Verwendung unterschiedlicher Anregungslinien können entsprechend der Eindringtiefe des Laserlichtes selektiv nur die obersten Nanometer einer Schicht oder auch der gesamte  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Film untersucht werden. Hiermit kann die Homogenität des Schwefelgehaltes über verschiedene Schichtdicken an den unbeleuchteten Stellen überprüft werden. Auffallend konnte bei einer  $\text{ZnS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ -Probe, die mit einer Wachstumstemperatur von  $270^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, für den unbeleuchteten Bereich eine geringfügig inhomogene Schwefelkonzentration festgestellt werden (siehe Abb. 4.3.2). Das untere Spektrum in Abb. 4.3.2 zeigt die ZnSe- und ZnS-ähnlichen Raman-Moden der ersten bis dritten Ordnung

bei der Anregung mit der 441.6 nm-Linie (2.8 eV). Hiermit tragen aufgrund der geringen Eindringtiefe nur ungefähr die oberen 60 nm der Schicht zum Raman-Signal bei. Für das obere Spektrum in Abb. 4.3.2 wurde die 465.8 nm-Linie des Ar<sup>+</sup>-Lasers verwendet und die gesamte Schicht von ca. 470 nm Dicke konnte damit untersucht werden. Wie die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 4.3.2 zeigt, ist die ZnS-ähnliche LO-Mode bei 441.6 nm marginal zu höheren Wellenzahlen verschoben als bei der Anregung mit der 465.8 nm-Linie. Die ZnSe-ähnlichen Moden besitzen in beiden Fällen die gleiche Frequenz. Aufgrund dessen ist die Schwefelkonzentration im oberen Schichtbereich minimal größer als in tiefer liegenden Bereichen ( $\Delta x \leq 0.005$ ).

Des weiteren tritt die ZnSe-ähnliche TO-Mode, die bei der Raman-Streuung von einer kubischen (100)-Fläche verboten ist, im oberen Spektrum ausgeprägt auf. Daran erkennt man, daß im unbeleuchteten Bereich der Schicht eine größere strukturelle Unordnung und eine höhere Defektdichte am Interface der Heterostruktur vorliegt als im oberen Bereich der



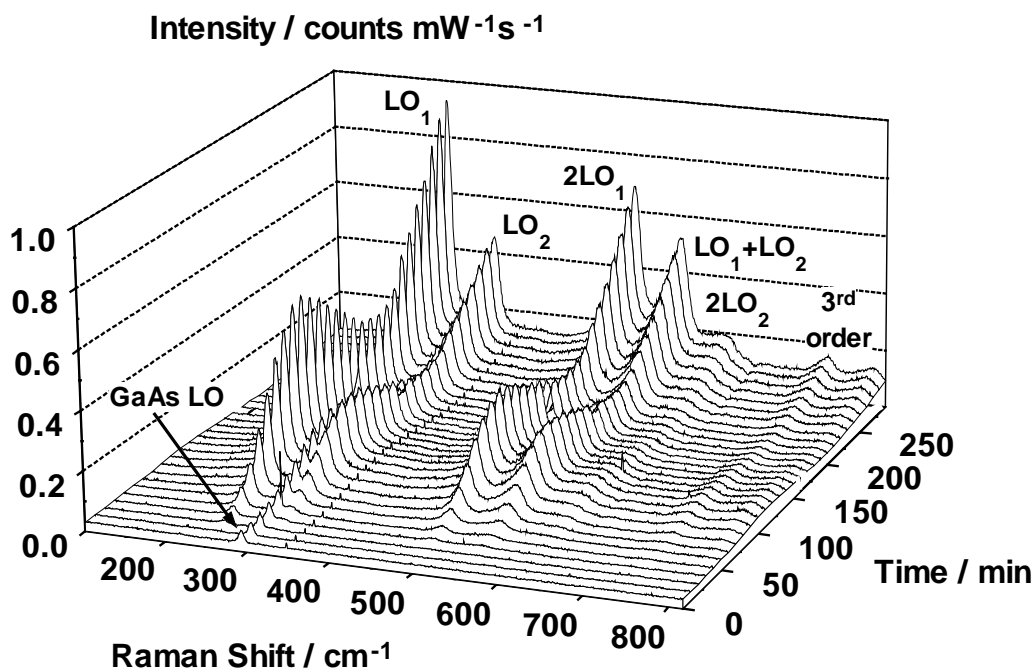
**Abb. 4.3.2:**  $\mu$ -Raman-Untersuchung einer während des Wachstums unbeleuchteten ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schicht mit unterschiedlichen Anregungsenergien bei RT. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt von den gleichen Spektren detaillierter die Moden der ersten Ordnung.

Schicht. Ebenso besitzt die ZnSe-ähnliche LO-Mode im oberen Spektrum eine größere HWB (12.1 cm<sup>-1</sup>) als im unteren Spektrum (9.8 cm<sup>-1</sup>). Weiterhin äußert sich im oberen Spektrum diese kristalline Störung auch durch die Verschiebung der Mode zweiter Ordnung. Sie ist um ca. 2 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Frequenzen im Vergleich zur gleichen Mode im unteren Spektrum

verschoben. Eine verstärkte strukturelle Unordnung am Interface (z.B. durch eine große Versetzungsdichte), die sich mit zunehmender Schichtdicke verändert, sollte man sodann deutlich beim Raman-Monitoring beobachten und genauer analysieren können. Im Folgenden wird auf das Monitoring eingegangen.

#### 4.3.1.2 Monitoring bei Raumtemperatur

Abb. 4.3.3 zeigt die verschiedenen Raman-Spektren des Depositionsprozesses von ZnSe und ZnS auf einer (100)-Oberfläche von GaAs bei RT über einen Zeitraum von ungefähr 300 Minuten. Das erste Spektrum dieser Reihe ( $t = 0$ ) stammt noch von der reinen und unbedeckten GaAs-Oberfläche. Der dominierende Peak dieses Spektrums ( $291\text{ cm}^{-1}$ ) korrespondiert zu der LO-Mode des GaAs. Nach ca. 30 Minuten treten weitere Moden in Erscheinung, die aufgrund der Streuung an der wachsenden  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht zustande kommen. Hierbei handelt es sich um die ZnSe-ähnlichen ( $\text{LO}_1$ ) und die ZnS-ähnlichen ( $\text{LO}_2$ ) Moden. Die Raman-Streuung der ersten Ordnung tritt bei  $249\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{LO}_1$ ) bzw. bei  $310\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{LO}_2$ ) auf, die sich deutlich von der Raman-Frequenzen der Moden binärer Materialien unterscheiden (ZnSe-LO-Mode bei  $252\text{ cm}^{-1}$  und ZnS-LO-Mode bei  $350\text{ cm}^{-1}$ ). Weiterhin können Moden sowohl der zweiten Ordnung ( $2\text{LO}_1$  bei  $496\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\text{LO}_2$  bei  $615\text{ cm}^{-1}$  und ihre Kombination  $\text{LO}_1 + \text{LO}_2$  bei  $555\text{ cm}^{-1}$ ) als auch – zwar mit recht schwacher Intensität – Moden

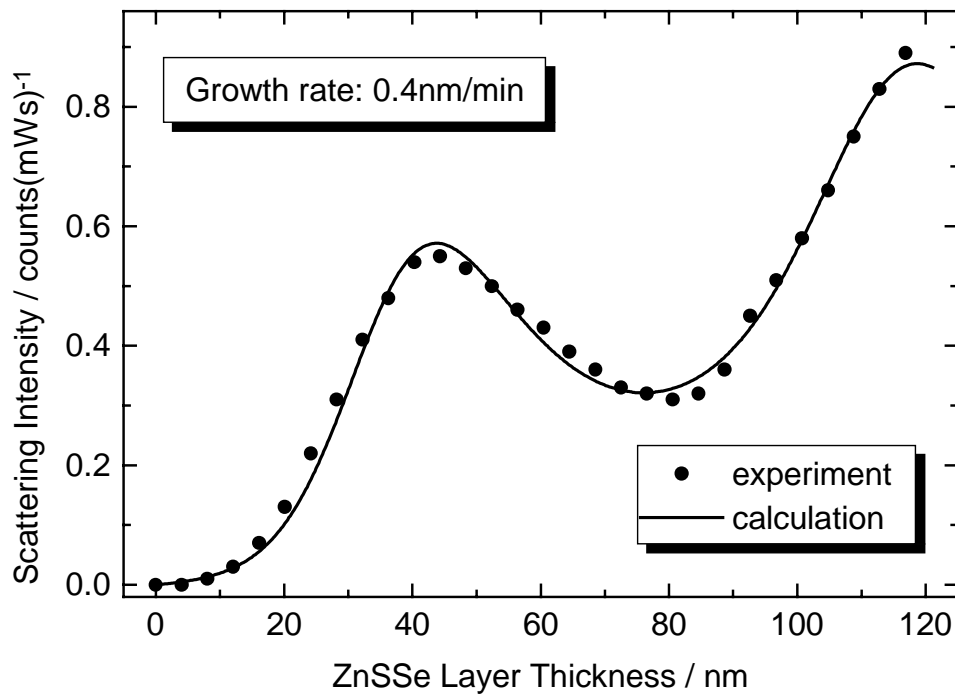


**Abb. 4.3.3:** Spektren des Raman-Monitorings von  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  auf GaAs(100) bei RT ( $\text{LO}_1$ : ZnSe-ähnliche LO-Mode,  $\text{LO}_2$ : ZnS-ähnliche LO-Mode).

der dritten Ordnung im spektralen Bereich  $> 700 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Gerade das Auftreten der Moden zweiter und dritter Ordnung ist ein Indiz für eine sehr gute strukturelle Qualität der Schicht. Zudem werden die Moden der zweiten Ordnung wie die der ersten Ordnung deutlich resonant verstärkt. In der hier verwendeten Polarisationskonfiguration ist sowohl die Streuung der LO-Phononen durch das Deformationspotential als auch über die Fröhlich-Wechselwirkung erlaubt. Die resonante Verstärkung der Raman-Streuung wird bei II-VI-Halbleitern gerade durch den Fröhlich-Mechanismus bei Anregung in der Nähe des  $E_0$ -Gaps ermöglicht [ric76]. Die verwendete Anregungsenergie von 2.808 eV liegt gerade etwas oberhalb der fundamentalen Bandlücke  $E_0$  am  $\Gamma$ -Punkt von ZnSe, dessen Werte in der Literatur zwischen 2.67 eV und 2.724 eV [ada91, LB82] zu finden sind. Durch den Schwefelanteil in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ist die Bandlücke für das ternäre Material größer als für ZnSe. Die gewählte Anregungsenergie liegt daher in der Größenordnung der Bandlücke des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  (vgl. auch Kap. 2.1.5). Aus der relative Frequenzposition  $\omega(\text{LO}_2) - \omega(\text{LO}_1)$  ergibt sich für die hier gewachsene Schicht eine Schwefelkonzentration von  $x = 0.15$  (siehe Kap. 2.1.3 und [hay91]).

Alle Raman-Moden in Abb. 4.3.3 weisen im zeitlichen Verlauf eine typische Intensitätsmodulation auf, die – wie unter Kap. 2.1.6 dargestellt – aus der dickenabhängigen Fabry-Perot-Interferenz der zunehmenden Schichtdicke resultiert. Diese Intensitätsänderungen können anhand der in Kap. 2.1.6 vorgestellten Modellrechnung simuliert werden [dre94, dre94a].

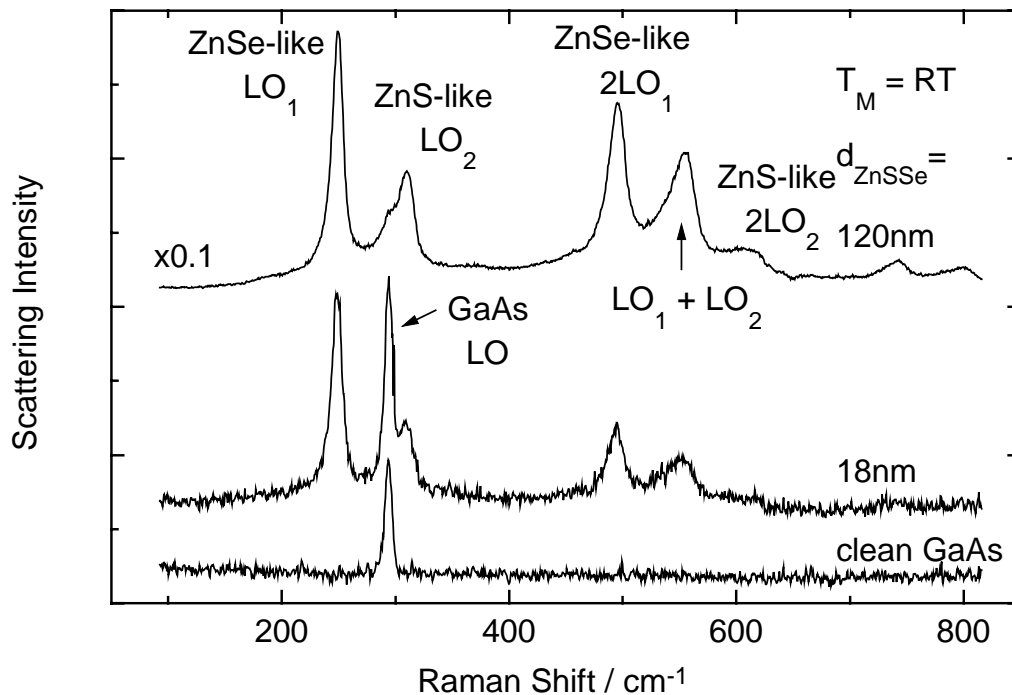
Zunächst wurden zur Bestimmung der Streuintensität der  $\text{LO}_1$ -Mode mittels einer Fitroutine eine Lorentz-Funktion und eine Untergrundintensität unter Minimierung des Fehlerquadrats an die entsprechenden LO-Moden der Spektren angepaßt. Die aus der Fitprozedur ermittelten Maxima der jeweiligen Lorentz-Funktion wurden sodann für die Modellrechnung der Fabry-Perot-Interferenz herangezogen (Punkte in Abb. 4.3.4). Die berechnete Intensitätsmodulation der ZnSe-ähnlichen LO-Mode ist als durchgezogene Linie in Abb. 4.3.4 dargestellt. Zur Bestimmung dieser Intensitätsmodulation wird die Modellkurve an die zeitliche Aufeinanderfolge von Intensitätsmaxima und -minima aus dem Experiment in Übereinstimmung gebracht. Hierzu muß die Wachstumsrate als Variable in der Modellrechnung gewählt werden, mit der die Schichtdicke für jeden Zeitpunkt  $t$  des Experimentes errechnet wird. Zur Optimierung der Anpassung (z.B. für die Intensitätsdifferenz zwischen Maximum und Minimum) wurde dabei auch der komplexe Brechungsindex der Schicht variiert. Aufgrund des geringen Schwefelanteils in der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht kann als Ausgangspunkt für diese Variation vom Brechungsindex für ZnSe bei RT  $\tilde{n}(2.708 \text{ eV}) = 2.83 + 0.042i$  [dre94; Tab. 4.5] ausgegangen werden. Der entsprechende Brechungsindex von ZnS liegt bei  $n_{\text{ZnS}} = 2.5$  [LB82a].



**Abb. 4.3.4:** Intensitätsentwicklung der ZnSe-ähnlichen LO-Mode während des Wachstums einer  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -Schicht auf  $\text{GaAs}(100)$  bei RT.

In Abb. 4.3.4 ist die Wachstumsdauer direkt in eine Schichtdickenskala transformiert worden. Die Modellrechnung (durchgezogene Linie) erzielt die beste Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Intensitäten, wenn der Brechungsindex  $\tilde{n} = 2.8 + 0.152i$  für die  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -Schicht und eine Wachstumsrate von 0.4 nm/min verwendet wird. In diesem speziellen Experiment liegt die Nachweisgrenze der  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -Schicht bei ca. 8 nm. Der Imaginärteil des Brechungsindex (Extinktionskoeffizient) – er beschreibt die Absorption der Schicht – hat gegenüber dem Wert von ZnSe deutlich zugenommen. So absorbiert eine  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -Schicht das hier verwendete Laserlicht (2.808 eV) bei RT stärker als eine reine ZnSe-Schicht das Licht mit der Wellenlänge 457.8 nm (2.708 eV). Die Anregung findet somit deutlich oberhalb der Bandlücke des  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  statt in Übereinstimmung mit Literaturdaten [new89], die für  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0.15$ ) eine Bandlücke von 2.749 eV bei RT angegeben. Aus dem in Kap. 4.1 bestimmten Zusammenhang zwischen Bandlücke und Schwefelgehalt verspannter MOVPE- $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten wird für  $x = 0.15$  eine Bandlücke von 2.725 eV erwartet.

Hingegen liegt der Realteil des Brechungsindex für  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  nur geringfügig niedriger als der Wert von ZnSe. Dies entspricht für  $x = 0.15$  annähernd den Erwartungen, wenn man den Realteil des Brechungsindex in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt  $x$  zwischen den beiden Werten für die binären Komponenten ( $n_{\text{ZnSe}} = 2.83$  [dre94],  $n_{\text{ZnS}} = 2.5$  [LB82a]) linear interpoliert.



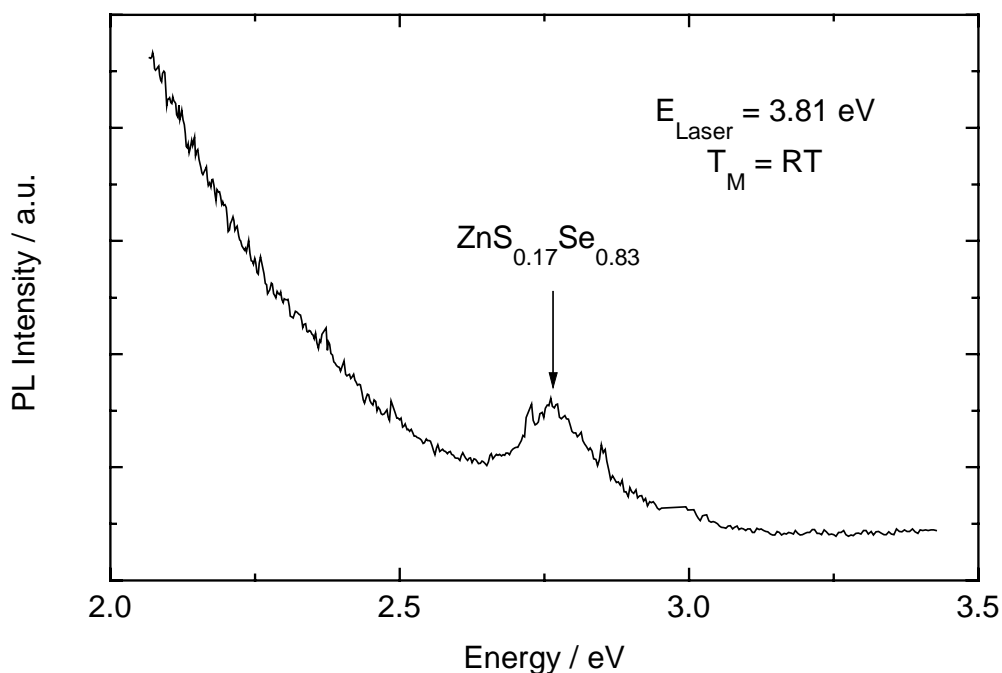
**Abb. 4.3.5:** Ausgewählte Spektren während verschiedener Stadien des Wachstums der  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  / GaAs-Heterostruktur bei RT.

Zur detaillierten Betrachtung sind in Abb. 4.3.5 drei Spektren während unterschiedlicher Stadien des Wachstums übereinander wiedergegeben. Das unterste Spektrum, das nur die GaAs-LO-Mode aufweist, wurde nach dem As-Decapping direkt vor dem Wachstumsbeginn aufgezeichnet. Bei einer Schichtdicke von 18 nm können deutlich die oben beschriebenen Raman-Moden erster und zweiter Ordnung des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalls aufgelöst werden. Bei einer Dicke von 120 nm wird das Spektrum durch die entsprechenden Moden der Schicht dominiert. Die Moden der dritten Ordnung sind hier sogar deutlich zu erkennen, und die ursprüngliche GaAs-LO-Mode kann soeben noch als Schulter auf der niederenergetischen Seite der ZnS-ähnlichen Mode erster Ordnung festgestellt werden. Da die GaAs-LO-Mode auch noch bei der Schichtdicke von 120 nm beobachtet werden kann, ist die Schicht für die hier verwendete 441.6 nm HeCd-Linie (2.808 eV) noch hinreichend transparent, aber ihre geringe Intensität deutet auf die schon erwähnte starke Absorption der dünnen Schicht hin. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Brechungsindex aus der Modellrechnung. Aus oben angegebenen Extinktionskoeffizienten der  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -Schicht ergibt sich eine Eindringtiefe des anregenden Lichtes von ca. 230 nm.

Mit der Spektrenzusammenstellung in Abb. 4.3.5 kann gezeigt werden, daß die Phononfrequenzen der einzelnen Moden mit wachsender Schichtdicke keine signifikante Änderung erfahren. Daraus kann abgeleitet werden, daß bei RT-Deposition unabhängig von der Schichtdicke eine homogene Zusammensetzung mit einem Schwefelanteil von  $x = 0.15$  mittels

Compound-Source-MBE erzielt werden kann. Ebenso kann daraus abgelesen werden, daß mit zunehmender Schichtdicke weder eine Verspannungsrelaxation eintritt noch eine zusätzliche Verspannung aufgebaut wird. Dies ist damit im Einklang, daß bei 120 nm die kritischen Schichtdicke noch nicht überschritten wurde [kan88] und die Schicht somit homogen tensil verspannt sein muß. Berechnungen von Heuken *et al.* ergeben eine kritische Schichtdicke für  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  auf GaAs entsprechend dem Verspannungsmodell nach Matthews und Blakeslee von ca. 40 nm und nach dem Modell von People und Bean von ca. 800 nm [heu91,mat74,peo85]. Wie schon Heuken *et al.* für ZnSe auf GaAs feststellten, wird die berechnete kritische Schichtdicke nach dem Modell von Matthews und Blakeslee zu gering und nach dem Modell von People und Bean zu groß angegeben. Dies gilt wohl allgemein für alle  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten.

Es ist weiterhin noch anzumerken, daß die ZnSe-ähnliche Mode in den Spektren von Abb. 4.3.5 eine HWB von  $11.0 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung des Monochromators gemäß Kap. 2.2 ergibt sich korrigiert eine sehr geringe HWB von



**Abb. 4.3.6:** PL-Spektrum der  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  / GaAs-Heterostruktur bei RT direkt nach der RT-Epitaxie.

$5 \text{ cm}^{-1}$ . Dies in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen zu perfekt epitaktisch gewachsenen  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten anderer Autoren [hay91,kan92]. Strukturelle Störungen und Defekte, die eine zusätzliche Verbreiterung der Raman-Moden bedingen können, sind daher in dieser Schicht äußerst gering. Ebenso spricht ein Nicht-Auftreten der symmetrieverbotenen ZnSe-ähnlichen TO-Mode für die gute Qualität der Schicht. Dies ist ein unerwartet gutes Ergebnis,

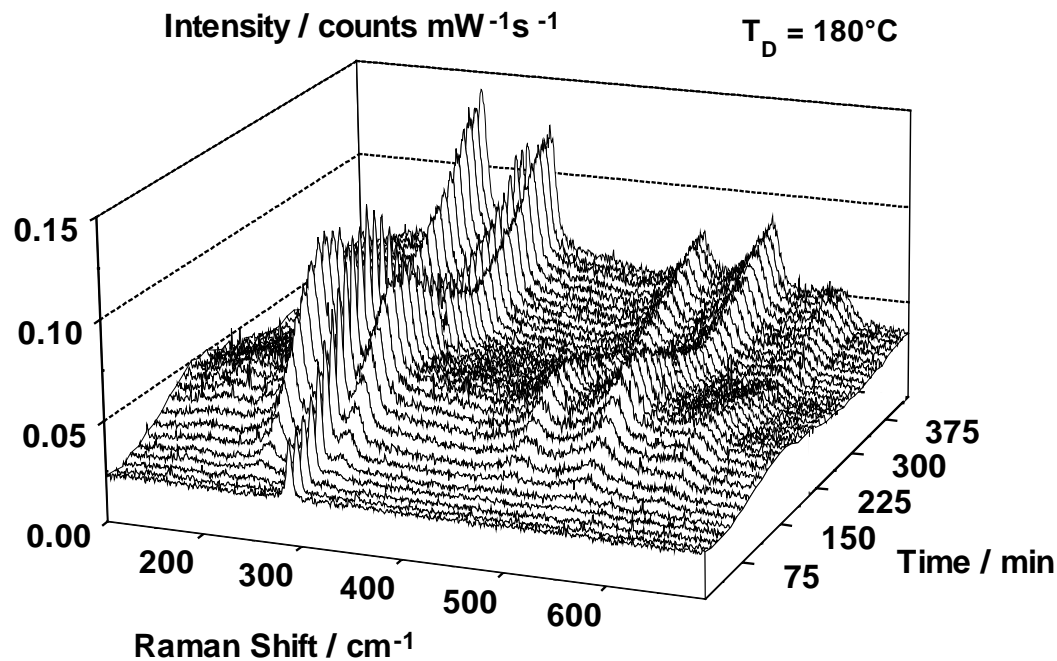
da die Depositionstemperatur wesentlich geringer ist als bei einer herkömmlichen MBE von epitaktischen  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten [hay91,kan92].

Weitere Eigenschaften der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht wurde direkt im Anschluß an die Epitaxie mittels PL bei RT untersucht. In Abb. 4.3.6 ist die entsprechende Emission der Probe wiedergegeben. Eine geringe und stark verbreiterte Lumineszenz durch bandkantennahe Zustände ist bei 2.76 eV zu erkennen. Anhand der bandkantennahen Emission bei 2.76 eV kann im Vergleich mit PL-Messungen von Newbury [new89] ein Schwefelgehalt von  $x \approx 0.17$  berechnet werden. Dies stimmt innerhalb der Fehlergenauigkeit der PL-Messung gut mit dem Wert, der aus der Differenz der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Mode aus den obigen Raman-Spektren bestimmt wurde, überein. Unterhalb der Bandlücke für Energien  $\leq 2.5$  eV nimmt die PL stetig zu. Letzteres deutet darauf hin, daß trotz guter struktureller Qualität der Schicht unerwünschte Donator- und Akzeptor-Zustände sowie Störstellen-Komplexe erzeugt wurden. Dies wurde bei II-VI-Schichten, die bei niedrigen Wachstumstemperaturen hergestellt wurden, schon häufig beobachtet und kann voraussichtlich durch Erhöhung der Depositionstemperatur behoben werden [mat88].

#### 4.3.1.3 *Monitoring bei 180°C*

Die Deposition von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  auf GaAs(100) bei Raumtemperatur ist sehr unüblich für die MBE von II-VI-Halbleitern. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Raman-Monitoring des Wachstums bei einer höheren Temperatur (180°C) vorgestellt.

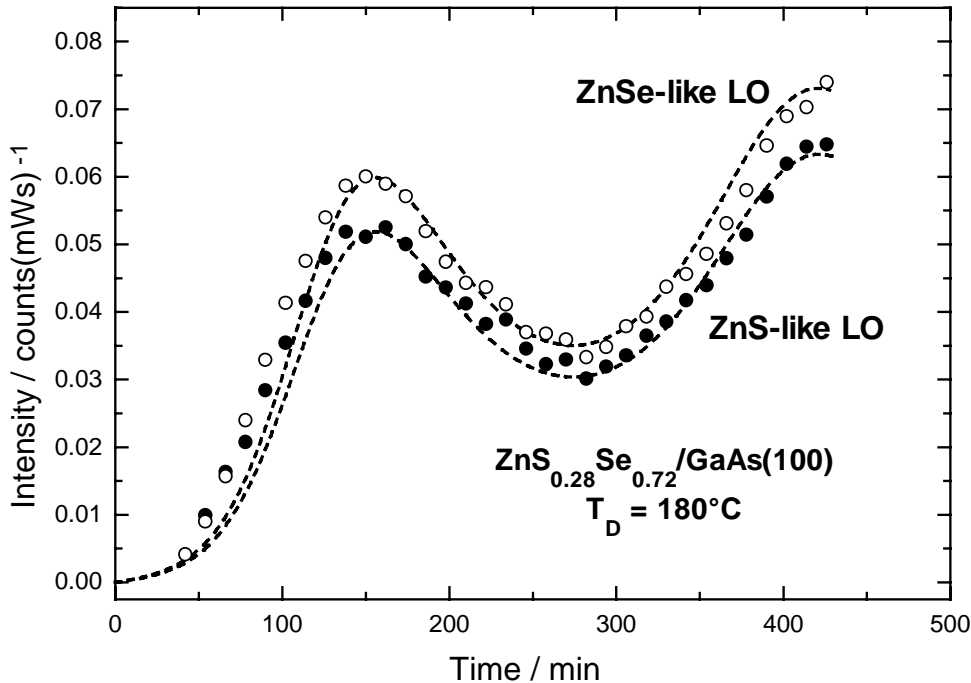




**Abb. 4.3.7:** Raman-Monitoring des Wachstums einer  $\text{ZnS}_{0.28}\text{Se}_{0.72}$ -Schicht auf  $\text{GaAs}(100)$  bei  $180^\circ\text{C}$ .

Unter Verwendung der Wellenlänge 441.6 nm (2.808 eV) wie bei der vorangegangenen Probe ist auch hier eine resonante Anregung noch möglich. Die erwartete Reduktion der Bandlücke für höhere Temperaturen kann durch einen höheren Schwefelgehalt kompensiert werden. Die Depositionstemperatur wurde wieder direkt im Anschluß an das As-Decapping des Substrates mittels Phononshift der  $\text{GaAs}$ -LO-Mode bestimmt. Um den höheren Schwefelgehalt in einer  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Probe zu erzielen, wurde die Temperatur der  $\text{ZnS}$ -Knudsen-Zelle von  $620^\circ\text{C}$  auf  $670^\circ\text{C}$  erhöht. Hiermit kann ein höherer Schwefel-Partialdruck und dahingehend auch ein höherer Schwefelgehalt im  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  erreicht werden. Aus RT-Raman-Messungen nach dem Wachstum dieser Schicht wurde der Schwefelgehalt zu  $x = 0.28$  bestimmt. Neben den genannten Änderungen der Versuchsbedingungen wurden die anderen Parameter (Streuconfiguration, etc.) gegenüber dem Monitoring des RT-Wachstums nicht verändert. Abb. 4.3.7 gibt die Raman-Spektren, die während des Wachstums aufgezeichnet wurden, wieder. Wie in Abb. 4.3.8 dargestellt, wurde die Intensitätsentwicklung der  $\text{ZnSe}$ - und  $\text{ZnS}$ -ähnlichen Moden ausgewertet und eine entsprechende Simulation ihrer Intensitäten durchgeführt. Aus der Simulation ergibt sich eine kleinere Wachstumsrate ( $r=0.285 \text{ nm/min}$ ) als beim Wachstum bei RT, obwohl durch die höhere Knudsen-Zellentemperatur ein höheres Schwefelangebot vorlag. Entscheidend hierfür ist, daß durch die ebenfalls höhere Substrattemperatur eine höhere thermische Desorption der Schichtkomponenten auftritt und

damit einhergehend ein kleinerer Haftkoeffizient für die Materialien als bei RT erwartet wird [fox90; S. 43f].



**Abb. 4.3.8:** Intensitätsentwicklung der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Moden sowie entsprechende Simulation des Wachstums einer  $\text{ZnS}_{0.28}\text{Se}_{0.72}$ -Schicht auf GaAs bei  $180^\circ\text{C}$ .

Die Spektren, die während der Epitaxie aufgezeichnet worden sind, zeigen eine ähnliche Charakteristik, wie bei der Deposition bei RT. Nach wenigen Minuten können sowohl wieder die ZnSe- und die ZnS-ähnliche Mode beobachtet werden (Abb. 4.3.7). Auch hier sind die zweite und dritte Ordnung dieser Moden gut zu erkennen. Somit ist von einer vergleichbaren guten strukturellen Qualität der Schicht wie beim RT-Wachstum auszugehen. Oberhalb des Detektionslimits der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Moden (das entspricht hier Schichtdicken  $\geq 11$  nm) konnte keine signifikante Änderung der entsprechenden Moden in ihrer Frequenzlage festgestellt werden. Somit tritt zwischen 11 nm und 121 nm Schichtdicke keine Veränderung der Verspannung der Schicht auf und es ist ebenso wieder von einer homogenen Schwefelkonzentration in der Schicht auszugehen. Die kritische Schichtdicke sollte laut Berechnungen [heu91] für derartige Heterostrukturen (basierend auf Daten bei RT) gerade zwischen 10 nm und 150 nm liegen.

Aus der Modellrechnung kann ebenfalls entnommen werden, daß der Brechungsindex  $\tilde{n} = 2.8 + 0.25i$  beträgt. Der größere Extinktionskoeffizient im Vergleich zur vorangegangenen Probe korreliert mit einer etwas stärkeren Absorption. Die Absorption rührt wieder daher, daß die Anregung (2.808 eV) oberhalb der Bandlücke stattfindet.

#### 4.3.1.4 Monitoring bei 270°C und weiterer Depositionstemperaturen

Abschließend werden hier noch Ergebnisse des Schichtwachstum bei typischen Wachstumstemperatur, die weitestgehend für konventionelle Epitaxie von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  verwendet werden, [mor94] diskutiert. Die *online* aufgezeichneten Spektren in Abb. 4.3.9 geben das Wachstum einer Schicht bei 270°C wieder. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Proben wurde diesmal eine dickere Schicht (ca. 500 nm) hergestellt. Um in einem akzeptablen Zeitraum diese dickere Schicht erzeugen zu können, wurde die Temperatur der Knudsen-Zellen auf 800°C (ZnSe) bzw. 760°C (ZnS) erhöht. Der Schwefelgehalt der Schicht, der anschließend aus  $\mu$ -Raman-Messungen bei RT bestimmt wurde, beträgt  $x = 0.13$ . Somit wurde eine vergleichbare Stöchiometrie zwischen S und Se wie in der Probe, die bei RT hergestellt wurde, erzielt. Aus der Modellrechnung für die Intensitäten der ZnSe-ähnlichen Mode (siehe Abb. 4.3.10) konnte eine Wachstumsrate von 4 nm/min ermittelt werden. Hierbei muß festgehalten werden, daß die Anpassung erst für Schichtdicken >100 nm sehr gut wieder gegeben werden kann. Das erste theoretisch erwartete Intensitätsmaximum (bei ca. 50 nm) kann experimentell nicht nachgewiesen werden. Bei diesem Experiment jedoch liegt die Nachweisgrenze für Signale der ZnSe-ähnlichen Mode aufgrund der höheren Wachstumsrate erst bei ca. 50 nm. Für Schichtdicken < 100 nm sind die Signale sehr schwach und ebenfalls stark verbreitert. Aufgrund dessen kann Raman- und Untergrundsignal nur schwer getrennt werden und vergrößert hierdurch den Fehler für die ersten vier Meßpunkte erheblich.

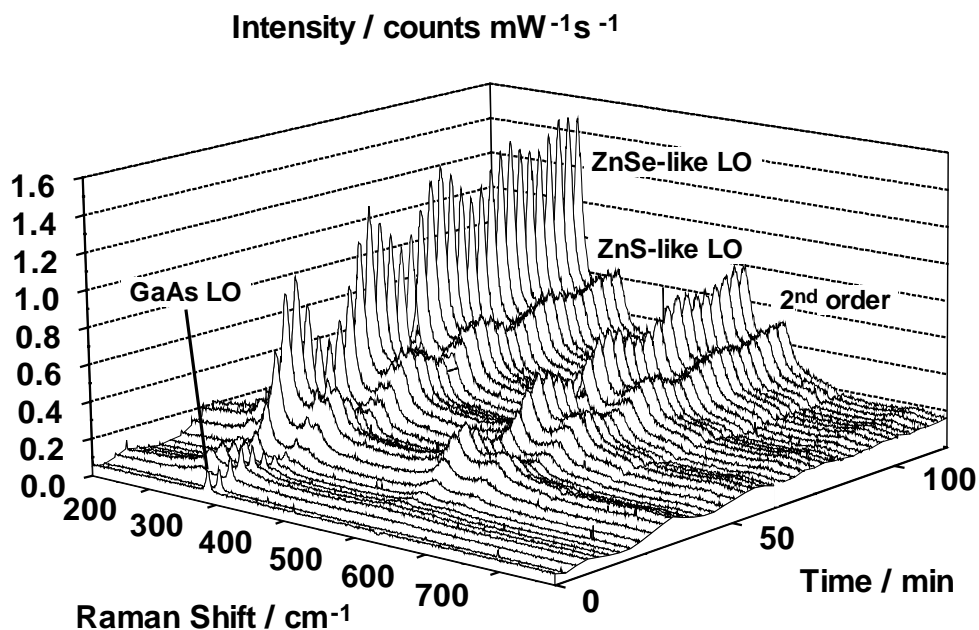
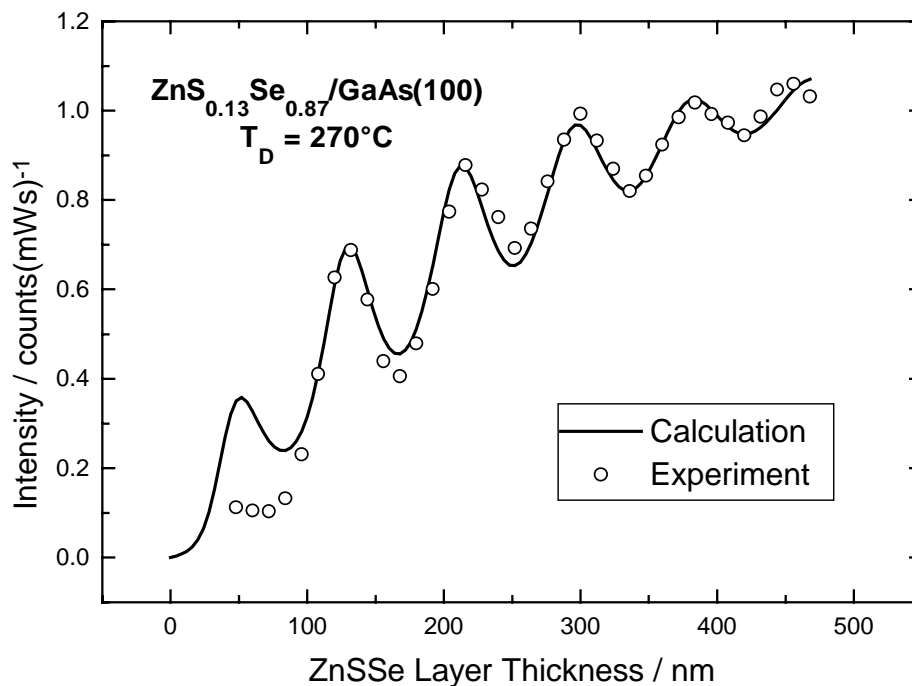


Abb. 4.3.9: Raman-Monitoring des Epitaxie von  $\text{ZnS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$  auf GaAs(100) bei 270°C

Auch bei dieser Probe konnte keine signifikante Änderung der Stöchiometrie zwischen Se und S während des Wachstums beobachtet werden. Die Differenz zwischen den Frequenzen der LO<sub>1</sub>- und der LO<sub>2</sub>-Mode ( $\Delta\omega$ ) variiert stochastisch während der gesamten Epitaxie nur um  $\pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$ ; d.h. die maximale Variation des Schwefelgehalts mit wachsender Schicht beträgt  $\Delta x = \pm 0.01$ . Die Mittelwerte  $\bar{\nu}$  der einzelnen Modenfrequenzen LO<sub>1</sub> und LO<sub>2</sub> hingegen weisen für Schichtdicken zwischen 50 nm und 200 nm gegenüber Schichtdicken  $> 200 \text{ nm}$  einen auffälligen Unterschied auf (für Dicke  $< 200 \text{ nm}$ :  $\bar{\nu}(\text{LO}_1) = 245.6 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}(\text{LO}_2) = 304.7 \text{ cm}^{-1}$ ; für Dicke  $> 200 \text{ nm}$ :  $\bar{\nu}(\text{LO}_1) = 246.0 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}(\text{LO}_2) = 305.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei Überschreiten einer Dicke von 200 nm nehmen die gemittelten Phononfrequenzwerte ca.  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  für LO<sub>1</sub> und  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  für LO<sub>2</sub> zu. Sehr wahrscheinlich kann hier die einsetzende Verspannungsrelaxation der Schicht beobachtet werden. Aufgrund der großen Standardabweichung der gemittelten Werte ( $\sigma = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) sind die Phononshifts nicht hinreichend signifikant, um hieraus die kritische Schichtdicke exakt zu bestimmen. Nach den verschiedenen Berechnungsmodellen für Verspannungen in ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schichten kann hier die kritische Schichtdicke zwischen 50 nm und 1100 nm liegen [heu91 und Ref.]. Da eine solche Schicht epitaktisch auf GaAs gewachsen zuerst tensil verspannt ist, wird bei einer Relaxation eine Frequenzzunahme der Phononmoden erwartet – wie an den gemittelten Werten der LO<sub>1</sub>- und LO<sub>2</sub>-Moden abzulesen ist.

Die HWB der ZnSe-ähnlichen LO-Mode ist zu Beginn der Epitaxie stark verbreitert (siehe Abb. 4.3.11). Diese Verbreiterung ist asymmetrisch. Die niederenergetische Seite der Mode ist stärker verbreitert als die Seite zu größeren Wellenzahlen. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt diese Asymmetrie stetig ab. Die für eine ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Schicht mit  $x = 0.13$  erwartete HWB bei RT beträgt ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$  [hay91]. Die höheren Werte der HWB der LO<sub>1</sub>-Mode bei den *online*-Messungen sind auf die thermische Verbreiterung der Moden aufgrund der höheren Meßtemperatur zurückzuführen. Abschließende  $\mu$ -Raman-Messungen bei RT ergeben in guter Übereinstimmung mit [hay91] eine HWB der ZnSe-ähnlichen Mode in der Größenordnung von  $7.5 \text{ cm}^{-1}$ . Für Schichtdicken  $> 150 \text{ nm}$  stimmt die Asymmetrie der HWB mit Ergebnissen anderer Autoren [hay91] überein ( $\Gamma_{\text{low}}/\Gamma_{\text{high}} \approx 1.1$  für ZnS<sub>0.13</sub>Se<sub>0.87</sub>). Die Abnahme der HWB der LO<sub>1</sub>-Mode mit zunehmender Schichtdicke kann nicht auf einen inhomogenen Schwefeleinbau im Kristall zurückgeführt werden, da dies sonst auch zu einer drastischen Änderung der Asymmetrie der LO<sub>2</sub>-Mode mit zunehmender Schichtdicke führen müßte [hay91]. Dies wird hier jedoch nicht beobachtet (vgl. Abb. 4.3.11). Zudem spricht die geringe Schwankung von  $\Delta\omega$  – wie oben gezeigt – deutlich dagegen. Laut Hayashi [hay91] beträgt die Asymmetrie der LO<sub>2</sub>-Mode für ZnS<sub>0.13</sub>Se<sub>0.87</sub>  $\Gamma_{\text{low}}/\Gamma_{\text{high}} \approx 2$  bei RT. Hier hingegen variiert sie zwischen 2.2 und 3.9 ohne jedoch mit zunehmender Schichtdicke abzunehmen oder einen anderen signifikanten Zusammenhang mit der Schichtdicke aufzuweisen.

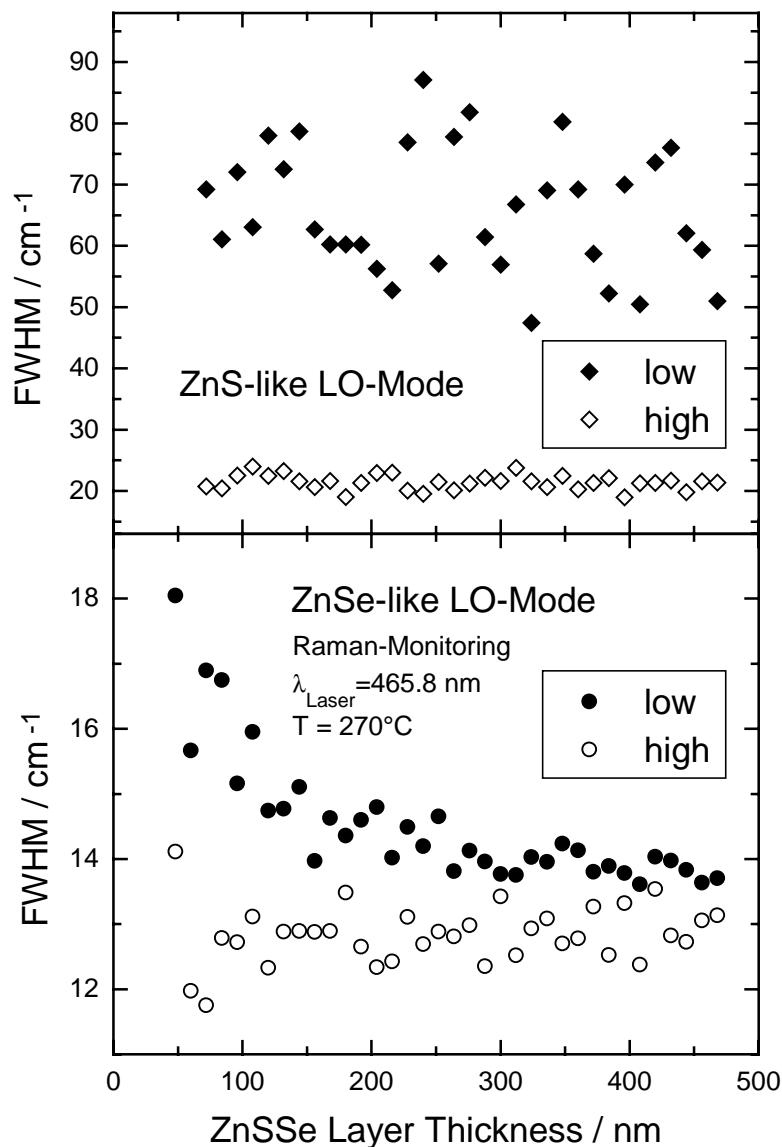
An dieser Stelle wird deutlich, daß die HWB der LO<sub>1</sub>- und der LO<sub>2</sub>-Mode nicht in allen Fällen alleine durch den Schwefelgehalt – wie von Hayashi *et al.* angenommen – bestimmt ist. Anscheinend muß eine extreme Versetzungsdichte oder andere Gitterstörungen in der Schicht zusätzlich in Betracht gezogen werden. Dies wirkt sich auf die räumliche



**Abb. 4.3.10:** Intensitätsentwicklung der ZnSe-ähnlichen Mode während der Epitaxie einer ZnS<sub>0.13</sub>Se<sub>0.87</sub>-Schicht auf GaAs(100) bei 270°C.

Einschränkung der Phononen im Kristall aus, die gemäß SCM eine Verbreitung und Asymmetrie der Moden hervorrufen (vgl. Kap. 2.1.2). Die Propagation des LO<sub>1</sub>-Phonons (Zn-Se Schwingung) wird so nicht nur durch die Schwefelatome sondern zusätzlich auch durch Versetzungen eingeschränkt. Da die LO<sub>2</sub>-Moden bei geringem Schwefelgehalt prinzipiell stark verbreitert sind [hay91], fällt die schichtdickenabhängige Abnahme der Versetzungsdichte hier nicht so ins Gewicht bzw. kann nicht eindeutig detektiert werden.

Sehr wahrscheinlich ist eine hohe Versetzungsdichte an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht, die mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, für die Veränderung der Asymmetrie in der  $LO_1$ -Mode verantwortlich. Dieser strukturelle Unterschied zwischen Interface und Schichtoberfläche wurde auch an den während des Wachstums unbeleuchteten Probenstellen mittels  $\mu$ -Raman-Untersuchungen verschiedener Anregungswellenlängen festgestellt (siehe Abb. 4.3.2). Die Versetzungsdichte an der Grenzfläche führt dazu, daß die Schicht nicht vollständig und/oder nicht homogen verspannt ist. Dies erklärt auch den



**Abb. 4.3.11:** Die Halbwertsbreite (FWHM) der ZnSe- und ZnS-ähnlichen LO-Mode in Abhängigkeit von der Schichtdicke während der Epitaxie einer  $ZnS_{0.13}Se_{0.87}$ -Schicht bei  $270^\circ\text{C}$ . Zur Bestimmung wurden auf der nieder- (low) und höherenergetischen (high) Seite der Mode jeweils Lorentz-Funktionen mit unterschiedlicher Halbwertsbreite verwendet. Es wird jeweils die gesamte Breite dieser Lorentz-Funktionen angegeben.

geringen Phononshift beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke von ca. 200 nm.

Mit zunehmender Schichtdicke heben sich die Versetzungen gegenseitig auf oder wandern seitlich aus der Schicht heraus. Dies wurde z.B. von Newbury *et al.* [new89] bei  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  mit großer Gitterfehlانpassung an GaAs beobachtet. Dieser Prozeß muß sich bei der hier untersuchten Probe während der ersten 150 nm ereignen.

Die HWB der  $\text{LO}_2$ -Moden – insbesondere auf deren niederenergetischen Seite – steht in Diskrepanz zu anderen Ergebnissen ( $23 \text{ cm}^{-1}$  bei RT [hay91]). Sie kann sehr wahrscheinlich nicht alleine auf die thermische Verbreiterung der Mode zurückgeführt werden. Der von Hayashi *et al.* [hay91] gewählte Ansatz zur Bestimmung der HWB muß aufgrund zusätzlicher Kristallstörungen oder Inhomogenitäten modifiziert werden. In dem Modell [hay91] wird nur von einer festen, durchschnittlichen Größe der ZnS-Mikrokristallite, die durch den Schwefelgehalt festgelegt wird, ausgegangen. Sie wird mit der Korrelationslänge zur Berechnung der Linienform in direkten Zusammenhang gebracht (vgl. Kap. 2.1.5 und 2.1.2). Für  $\text{ZnS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ -Kristalle ist die Korrelationslänge der  $\text{LO}_2$ -Moden aufgrund des geringen Schwefelgehalts  $L = 0.5 \text{ nm}$  [hay91]. Solange die Größe der einzelnen ZnS-Kristallite nur kleine Abweichungen von diesem Mittelwert besitzen, ist dies sicherlich eine gute Näherung. Sobald die ZnS-Kristallite aber in ihrer Größe stark schwanken oder innerhalb dieser Kristallite noch Defekte (Fehlstellen, Versetzungen, Fremdatome etc.) auftreten, kann die Korrelationslänge prinzipiell zwischen  $0 < L < L_{\max}$  liegen. Durch die Position der hochenergetischen Seite der  $\text{LO}_2$ -Mode kann die maximale Korrelationslänge  $L_{\max}$  abgeschätzt werden. Die Linienform der  $\text{LO}_2$ -Mode kann dann nur gemäß dem Modell von Hayashi bestimmt werden, wenn zusätzlich über die entsprechenden Grenzen der Korrelationslänge integriert wird. Durch die Addition der Intensitätsbeiträge aufgrund der verschiedenen Korrelationslängen zwischen 0 und  $L_{\max}$  wird eine Mode stärker verbreitert als nach einer Berechnung mit einer konstanten Korrelationslänge. Obwohl die Versetzungsdichte im gesamten  $\text{ZnS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ -Kristall mit Zunahme der Schichtdicke abnimmt, wie das Verhalten von  $\text{LO}_1$  anzeigt, sind die Kristallbereiche, in denen der Schwefel eingebaut ist, auch bei größeren Schichtdicken weiterhin stark gestört. D.h. es ist davon auszugehen, daß sich z.B. ein Großteil der Schwefelatome im Gegensatz zu den Selenatomen nicht auf idealen Gitterplätzen befindet.

In der nachfolgenden Tabelle 4.3.1 werden neben den oben ausgeführten noch Ergebnisse weiterer Wachstumsexperimente zusammengefaßt. Die Tabelle beinhaltet auch Ergebnisse aus Experimenten, in denen die Anregung weit unterhalb der Bandlücke des  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  stattfindet und wegen der Transparenz der Schicht nur die GaAs-LO-Mode beobachtet werden konnte. Aber schon alleine hiermit kann mittels Simulationsmodell der Intensitätsmodulation auch der Brechungsindex der Schicht bei entsprechender Temperatur und Anregungsenergie festgestellt werden. Genauere Werte liefern natürlich die Experimente, bei denen sowohl Raman-Moden der Schicht als auch des Substrates beobachtet werden konnten, da die verwendeten optischen Parameter bei der Simulation an mehreren Intensitätsmodulationen

überprüft werden können. Der Schwefelgehalt der Proben wurde durch *ex situ*- $\mu$ -Raman-Messungen bei RT bestimmt.

Temperatur der Probe °C	Schwefel- gehalt x	$\lambda_{\text{Laser}}$ nm	n(ZnSe)	Temperatur der ZnSe-Zelle °C	Temperatur der ZnS-Zelle °C	Se:S
RT	0.15	441.6	2.8+0.152i	700	620	2:1
150	0.27	465.8	2.8+0.012i	700	670	1:1
180	0.28	441.6	2.8+0.25i	700	670	1:1
200	0.12	465.8	2.8+0.085i	800	800	3:2
220	0.21	472.7	2.78+0.004i	750	760	1:3
270	0.13	465.8	2.8+0.06i	800	760	9:5

**Tab. 4.3.1:** Wachstumsparameter für verschiedene  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten. Die optischen Parameter wurden aus der Intensitätsentwicklung der ZnSe- und ZnS-ähnlichen LO-Moden sowie der GaAs-LO-Mode während der Epitaxie ermittelt.



### 4.3.2 Wachstum von dotiertem ZnSe

Zur Herstellung von Laserdioden auf der Basis von II-VI-Halbleitern ist es notwendig, sowohl n- als auch p-leitende Schichten zu verwenden. Dabei ist die größte Schwierigkeit, gute p-leitende ZnSe-Schichten herzustellen [wal93,kam94,tau94,oga96]. Eine Dotierung mit Stickstoff scheint dabei am geeignetsten zu sein. Hohe Kompensation des eingetragenen Stickstoffs führt jedoch zu einer starken Reduktion der elektrisch aktiven Dotieratome ( $N_A - N_D$ ) [pri97]. Die Mechanismen der Kompensation sind noch nicht vollständig verstanden [pri97]. Bis jetzt ist es nur gelungen, p-leitende ZnSe-Schichten mit einer hohen Konzentration an elektrisch aktivierten Ladungsträgern durch das MBE-Verfahren herzustellen [wal93,kim97a]. Alternative Verfahren wie metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) haben noch erhebliche Schwierigkeiten, dieses Ziel zu erreichen [kam94,tau94,oga97].

Um die Dotierung zu erzielen, wird in beiden Fällen (MBE- und MOVPE-Wachstum) hauptsächlich ein Stickstoffplasma verwendet [kim97a,tau94]. Der im Plasma erzeugte atomare Stickstoff kann während der Epitaxie in die ZnSe-Schichten eingebaut werden und ist im Gegensatz zu molekularem Stickstoff elektrisch aktiv. Im weiteren werden *in situ*- und *online*-Raman-Spektren des Wachstums von ZnSe-Schichten, die mittels eines rf-Plasmas während der MBE mit Stickstoff dotiert werden, präsentiert. Es sollen wieder anhand der Auswertung der charakteristischen Frequenzposition der Phononmoden sowie der Halbwertsbreite und der Streuintensität, Rückschlüsse auf Verspannungen, Kristallstörung und Dotierung gezogen werden. Ein Augenmerk wird hierbei nicht nur auf die Streuung aus der Schicht sondern auch auf die Streuung aus dem GaAs-Substrat gelegt. Über temperaturinduzierte RRS an den entsprechenden Proben konnten zusätzliche Informationen über ihre Bandlücke gewonnen werden.

#### 4.3.2.1 Experimentelle Wachstumsbedingungen

In diesem Kapitel werden exemplarisch drei ZnSe-Proben verglichen, die sich einerseits in ihrer Dotierung unterscheiden und andererseits während ihrer Herstellung unterschiedlichen Prozeßgasdrücken ausgesetzt wurden. Die Auswahl der Wachstumsparameter orientierte sich an den optimierten Wachstumsgrößen, die von der Epitaxie undotierter ZnSe-Schichten bekannt sind [dre94]. In allen Fällen wurde als Substrat wieder unter UHV-Bedingungen decapptes GaAs(100) (semiisolierend  $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) verwendet. Die wesentlichen Wachstumsparameter sind in Tab. 4.3.2 wiedergegeben.

Probe	Dotierung $\text{cm}^{-3}$	$T_D$ $^{\circ}\text{C}$	$T_Q$ $^{\circ}\text{C}$	Prozeß- gas	$p_{\text{MBE}}$ mbar	Plasma	Rate nm / min	
							Beginn/nach 250min	
ZnSe	Undotiert	260	770	—	$5.6 \cdot 10^{-9}$	Nein	1.03	0.76
ZnSe:N	$2.5 \cdot 10^{17}$	260	770	$\text{N}_2$	$3 \cdot 10^{-4}$	Ja	0.70	1.04
ZnSe( $\text{N}_2$ )	Undotiert	260	720	$\text{N}_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	Nein	0.28	0.26

**Tab. 4.3.2:** Wachstumsparameter der untersuchten Schichten: Dotierung, Substrattemperatur ( $T_D$ ), Temperatur der ZnSe-Knudsen-Zelle ( $T_Q$ ), verwendetes Prozeßgas, Druck während der Epitaxie ( $p_{\text{MBE}}$ ), Verwendung des Stickstoffplasma, Wachstumsrate direkt zu Beginn der Epitaxie und nach 250 min. Die Raten wurden aus den Anpassungen der jeweiligen Fabry-Perot-Intensitätsmodulationen gewonnen. Mögliche Erklärungen für die Zu- bzw. Abnahme der Wachstumsrate werden im Text gegeben.

Der Basisdruck der Kammer vor der Epitaxie der drei Schichten lag jeweils bei  $< 3 \times 10^{-10}$  mbar. Daher kann davon ausgegangen werden, daß ein Einfluß auf das Schichtwachstum durch Verunreinigungen minimiert wurde. In allen drei Fällen wurde die gleiche Substrattemperatur von  $260^{\circ}\text{C}$  gewählt. Für diese Temperatur wurde schon von mehreren Autoren ein optimales MBE-Wachstum von ZnSe-Schichten gezeigt [z.B. mig90,dre94]. ZnSe(6N) ist als Verbindung – analog zu der Herstellung der ZnSSe-Schichten – aus einer Knudsen-Zelle bei  $770^{\circ}\text{C}$  bzw.  $720^{\circ}\text{C}$  verdampft worden. Letzteres beeinflusst die Wachstumsrate über das unterschiedlich hohe ZnSe-Angebot bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (siehe Anhang A). Des weiteren, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wurden auch verschiedene Prozeßdrücke verwendet, was davon abhängt, ob der jeweilige Prozeß mit oder ohne Stickstoff durchgeführt wurde. Dies kann einen zusätzlichen Einfluß auf die Wachstumsrate haben, da die mittlere freie Weglänge der verdampften Teilchen umgekehrt proportional zur Teilchendichte bzw. dem Prozeßdruck in der Kammer ist, und daher bei höheren Drücken weniger Teilchen das Substrat erreichen. Im Anhang A werden gemäß der Teilchendynamik die erwarteten Wachstumsraten der Proben unter Berücksichtigung dieser Prozeßparameter miteinander verglichen. Da die Komponenten des ZnSe zudem aus ihrer polykristallinen Verbindung verdampft werden und somit immer das gleiche stöchiometrische Verhältnis zwischen Zn und Se vorliegt [gol63], ist letztlich die Depositionstemperatur  $T_D$  entscheidend für das Wachstumsverhalten [mor89,gai91]. Aufgrund der gleichgewählten Substrattemperatur aller drei Proben besteht eine Vergleichbarkeit der Schichten.

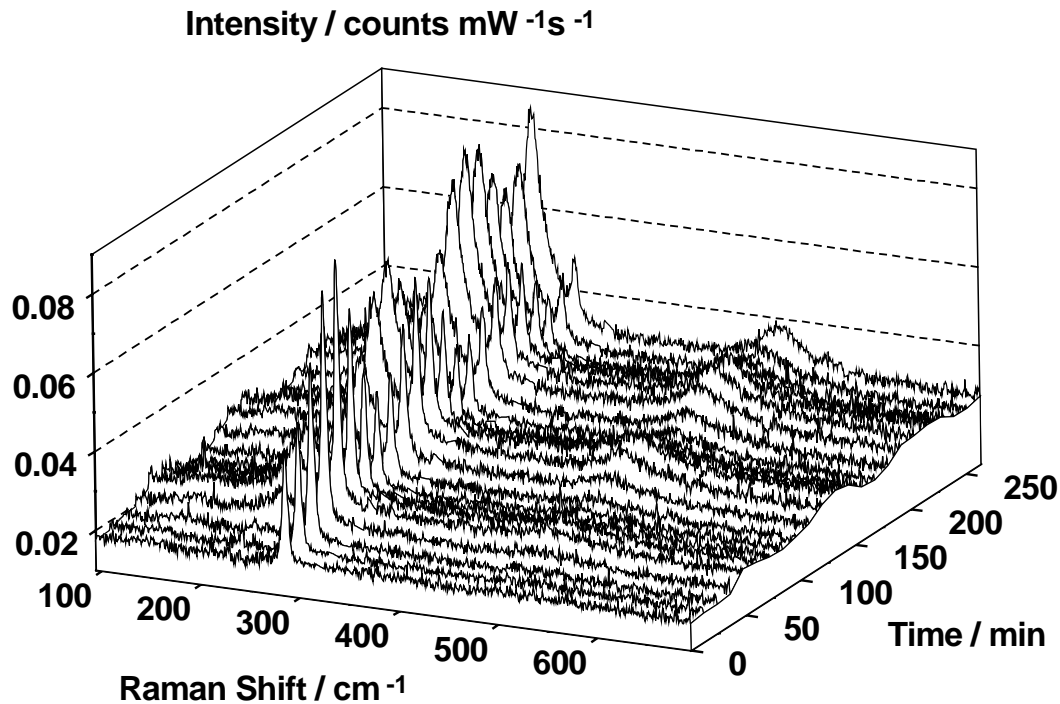
Der Kammerdruck bei der Herstellung der ZnSe:N-Probe benötigt einen Mindestdruck von  $p = 3 \times 10^{-4}$  mbar, um das N-Plasma zünden und stabil betreiben zu können. Typische Drücke beim Wachstum undotierter Schichten, hergestellt ohne Verwendung eines Plasmas, liegen

mit  $10^{-9}$  mbar um mehrere Größenordnungen tiefer. Die dritte Probe wurde unter reiner  $N_2$ -Atmosphäre ( $p = 2 \times 10^{-4}$  mbar) ohne Plasmaaktivierung gewachsen, um den Einfluß des molekularen Stickstoffs auf das Wachstum der ZnSe-Schicht abzuschätzen. Im weiteren wird diese Probe kurz mit ZnSe( $N_2$ ) bezeichnet.

Bei der Herstellung der dotierten Schicht wurde eine Leistung von 400 W durch das Hochfrequenzfeld in das Plasma eingekoppelt, um eine hohe Ausbeute an elementaren Stickstoffatomen bzw. einen hohen Dissoziationsgrad zu erreichen (siehe Kap. 3.2). Im Folgenden wird anhand dieser drei Proben diskutiert, ob alleine der hohe Prozeßdruck oder der atomare bzw. ionisierte Stickstoff des Plasmas bei der Dotierung einen Einfluß auf die Schichtqualität und das Wachstum hat.

#### 4.3.2.2 Raman-Monitoring

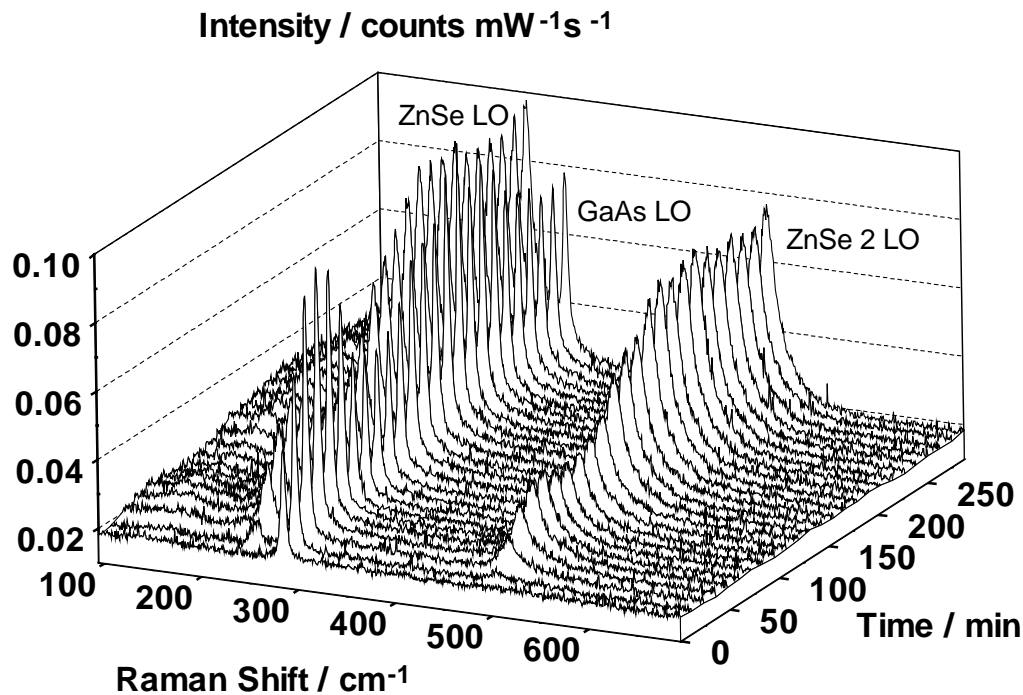
In Abb. 4.3.12 bis 4.3.14 ist jeweils die zeitliche Entwicklungen der Raman-Spektren während der Epitaxie der oben angeführten Proben (dotiertes ZnSe:N, undotiertes ZnSe und ZnSe( $N_2$ )) dargestellt. Bei einer Substrattemperatur von  $260^\circ\text{C}$  wird für ZnSe eine Bandlücke von 2.56 eV erwartet [shi80], so daß eine Anregung im Resonanzbereich der Raman-Streuung mit der  $\text{Ar}^+$ -Laserlinie  $\lambda = 488$  nm (2.54 eV) erreicht werden kann [dre94; Kap. 4.2]. Eine Leistung von 20 mW ( $\sim 250 \text{ W/cm}^2$ ) für die eingestrahlte Laserleistung sowie die Streukonfiguration  $100(011,011)\bar{1}00$  wurden benutzt.



**Abb. 4.3.12:** Raman-Monitoring der MBE von ZnSe:N / GaAs(100) bei einer Temperatur von 260°C; Anregungswellenlänge 488 nm (2.54 eV).

Offensichtlich lassen sich schon hier wesentliche Unterschiede zwischen der dotierten ZnSe:N und den anderen beiden Proben feststellen. Die undotierte ZnSe- und die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe zeigen beide nach wenigen Minuten des Wachstums (ca. bei einer Schichtdicke von 20 nm) sowohl die ZnSe-LO-Mode als auch die 2LO-Mode, die bei hinreichender Bedeckung beide intensiv zur Raman-Streuung beitragen. Hingegen kann bei der dotierten ZnSe:N-Schicht erst nach ca. 50 Minuten die ZnSe-LO-Mode beobachtet werden, wobei die 2LO-Mode während des gesamten Wachstums gar nicht oder nur mit sehr geringer Intensität auftritt. Reproduzierbar konnte dies auch beim Wachstum anderer über Stickstoffplasma dotierter ZnSe/GaAs-Heterostrukturen beobachtet werden. Die schwach ausgeprägte ZnSe-2LO-Struktur der dotierten Probe deutet auf eine schlechte kristalline Qualität der Schicht hin. Daher muß eine Modifikation der elektronischen Bandstruktur hervorgerufen durch die Dotierung in Betracht gezogen werden. Diese Modifikation hat zur Folge, daß die 2LO-Phononmode beim Raman-Prozeß nicht mehr resonant verstärkt wird [wag88a,wag88b,zha96]. Auf die Modifikation der Bandstruktur wird noch weiter unten näher eingegangen.

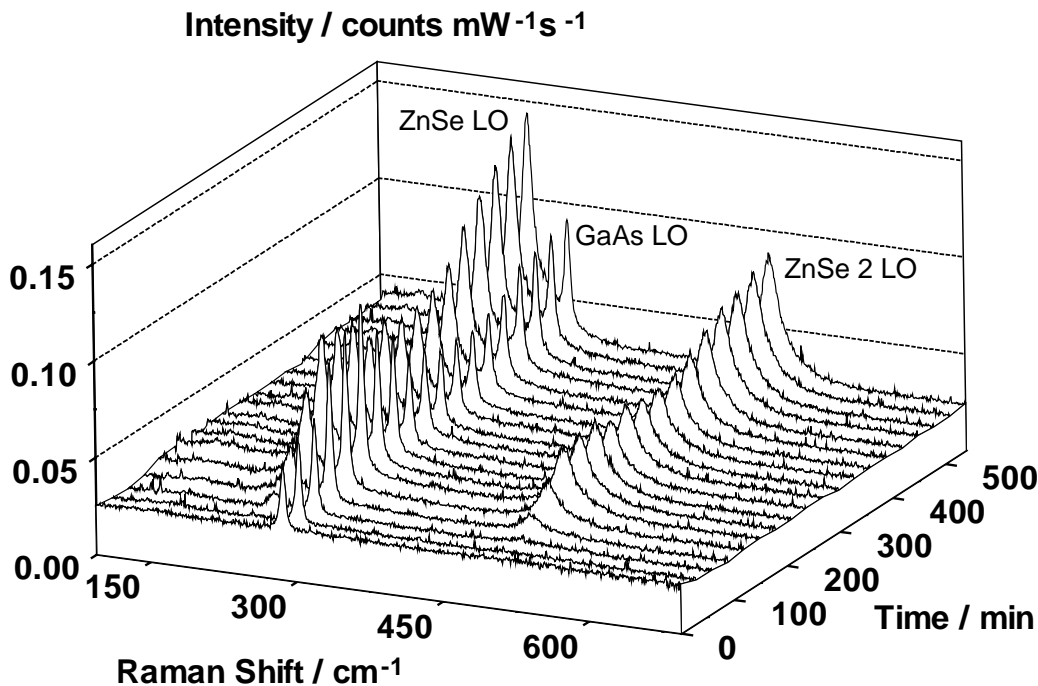
Zudem unterliegt der Signaluntergrund der Spektren der ZnSe:N-Schicht deutlich einer Intensitätsmodulation, deren Intensitätsmaxima mit wachsender Schichtdicke intensiver werden. Im Vergleich hierzu ist der Untergrund der Spektren bei den beiden anderen Schichten nahezu konstant und relativ gering. Der Signaluntergrund, der strahlenden



**Abb. 4.3.13:** Raman-Monitoring der MBE einer undotierten ZnSe / GaAs(100)-Heterostruktur mit 488 nm (2.54 eV) bei einer Temperatur von 260°C.

elektronischen Übergängen der Photolumineszenz (PL) zugeschrieben wird, kann daher bei der ZnSe:N-Schicht als ein Indiz für die Modifikation ihrer Bandstruktur betrachtet werden. Die PL kann nur dann auftreten, wenn das eingestrahlte Licht (2.54 eV) genügend Energie besitzt, Elektron-Loch-Paare anzuregen. Sowohl für die undotierte als auch für die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht ist die Anregungsenergie des Lichtes hingegen ca. 24 meV geringer als ihre Bandlücke bei 260°C [shi80]. Die Ursache der Modifikation der ZnSe:N-Probe muß somit auf atomaren oder ionisierten Stickstoff aus dem Plasma zurückgeführt werden, denn allein bei einem hohen Angebot von reinem molekularem Stickstoff tritt keine Unterdrückung der 2LO-Raman-Moden auf, wie die unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gewachsene Probe zeigt.

Die dritte Phononmode, die bei allen drei Proben deutlich während des gesamten Wachstums beobachtet werden kann, ist die GaAs-LO-Mode des Substrats. Im jeweils ersten Spektrum aller drei Abbildungen des Raman-Monitorings tritt sie alleine in dem dargestellten Spektralbereich auf. Eine ZnSe-Bedeckung auf der reinen decappten GaAs-Oberfläche existiert dort noch nicht. Bei allen drei Proben liegen die GaAs-LO-Moden der



**Abb. 4.3.14:** Raman-Monitoring der MBE einer ZnSe / GaAs(100)-Heterostruktur mit 488 nm (2.54 eV) bei einer Temperatur von 260°C; hergestellt unter  $N_2$ -Atmosphäre ( $p=2 \times 10^4$  mbar).

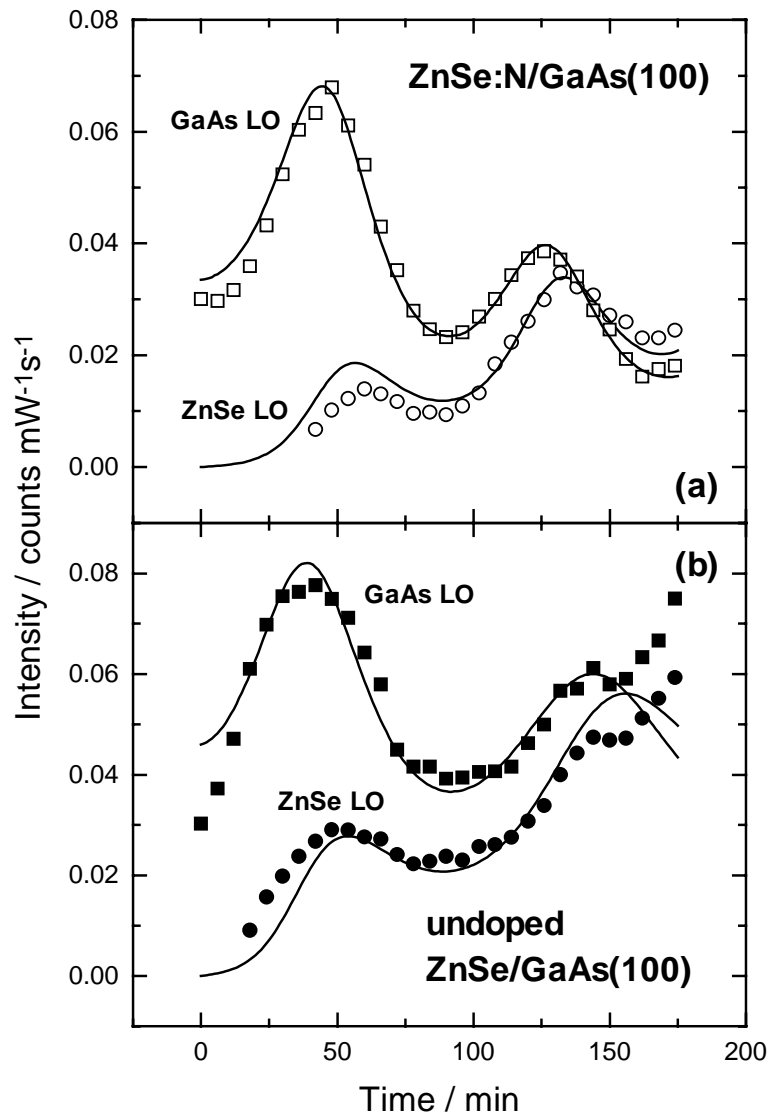
Depositionstemperatur entsprechend bei einer Wellenzahl von  $(285.6 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$  und haben vergleichbare Intensität. Daher kann in den drei Fällen von gleichen Ausgangsbedingungen ausgegangen werden.

Während der anschließenden Epitaxie ist bei allen drei Proben wieder deutlich die Fabry-Perot-Interferenz durch die Intensitätsmodulationen aller Phononmoden zu erkennen. Bei der dotierten Probe (Fig. 4.3.12) nimmt die Intensität der aufeinander folgenden Interferenzmaxima der GaAs-LO-Moden mit wachsender Schichtdicke deutlich ab. Damit einhergehend steigt auch die Signalintensität der aufeinander folgenden Modenmaxima der ZnSe-LO-Phononen an. Dies ist nicht nur alleine auf die Vergrößerung des Streuvolumens mit Wachstum des ZnSe zurückzuführen, sondern auch auf eine starke Absorption des Laserlichts in der ZnSe:N-Schicht, so daß die Lichtstreuung für eine dickere Schicht fast nur noch in der ZnSe:N-Schicht stattfindet. Dieses Verhalten wird bei den anderen beiden Schichten einerseits wegen der noch geringen Schichtdicke auch am Ende der Epitaxie nicht in so ausgeprägter Form beobachtet (Abb. 4.3.13+14). Andererseits ist deren Lichtabsorption in der Schicht auch geringer. Letzteres erkennt man gut in einem Vergleich der Streuintensitäten zwischen der ZnSe-LO-Mode und der GaAs-LO-Mode (Abb. 4.3.15). Bei der undotierten Probe ist nach dem zweiten Interferenzmaximum die Intensität der GaAs-LO-Mode immer noch stärker als

bei der ZnSe-LO-Mode. Hingegen ist dieses Verhältnis bei der ZnSe:N-Probe nach dem zweiten Maximum schon entgegengesetzt. Beide Proben haben bei dem zweiten Intensitätsmaximum ungefähr die gleiche Schichtdicke. Die Absorption steht im engen Zusammenhang mit der elektronischen Bandstruktur der Proben. An dieser Stelle kann hiermit noch keine eindeutige Aussage über das unterschiedliche Absorptionsverhalten aller drei Proben gemacht werden. Weiter unten wird jedoch noch auf das Reflexionsvermögen der Proben, das komplementär zur Absorption ist, eingegangen.

#### 4.3.2.3 *Einfluß der Stickstoff-Plasma-Dotierung auf die Wachstumsrate*

Auszugsweise sind in Abb. 4.3.15 die Intensitätsmodulationen der LO-Phononmoden der dotierten (Teil a) und der undotierten (Teil b) Probe von den ersten 175 Minuten des Wachstums dargestellt. In dieser Darstellung ist deutlich der verzögerte Einsatz der ZnSe-LO-Moden bei der dotierten Schicht (offene Kreise) gegenüber der undotierten (gefüllte Kreise) zu erkennen. Die durchgezogenen Linien beschreiben die entsprechenden Simulationen der Fabry-Perot-Interferenz gemäß den theoretischen Ausführungen in Kapitel 2.1.6, aus denen die in Tab. 4.3.2 angegebenen Wachstumsraten bestimmt wurden. Bei jeder Probe wurde für die berechnete Streuintensität der ZnSe-LO- und GaAs-LO-Mode ein probenspezifischer aber für beide Moden identischer Satz von optischen Größen (komplexer Brechungsindex der Schicht und des Substrates) und die gleiche Wachstumsrate verwendet. Als Orientierung wurden dabei die komplexen Brechungsindizes einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur ( $n_{\text{ZnSe}} = 2.83 + 0.05i$ ,  $n_{\text{GaAs}} = 4.63 + 0.7i$ ) aus der Arbeit von Drews [dre94;Tab. 4.5] herangezogen, die dort ebenso aus einem Raman-Monitoring bei 250°C gewonnen wurden. Zur Optimierung der Simulation wurden diese Größen neben der Wachstumsrate variiert. Entsprechende Anpassungen wurden auch für die Phononmoden der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse diskutiert.



**Abb. 4.3.15:** Zeitliche Intensitätsentwicklung der ZnSe- und GaAs-LO-Mode für (a) ZnSe:N und (b) undotierte ZnSe auf GaAs(100).

Es zeigte sich, daß der gleiche Brechungsindex des Substrats nach Drevs ( $n_{\text{GaAs}} = 4.63 + 0.7i$ ) in allen drei Fällen bei einer optimierten Simulation gewählt werden konnte. Hingegen mußte für alle Schichten der Imaginärteil des ZnSe-Brechungsindex (Extinktionskoeffizient), der ein Maß für die Absorption ist, zusätzlich variiert werden, um sinnvolle Anpassungen zu erreichen. Anhand dieses Extinktionskoeffizienten wird bei der dotierten ZnSe:N-Schicht ( $n_{\text{ZnSe:N}} = 2.83 + 0.1i$ ) eine höhere Absorption als bei der von Drevs analysierten undotierten ZnSe-Schicht ( $n = 2.83 + 0.05i$ ) festgestellt. Dabei kann dies nicht alleine auf die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex zurückgeführt werden, denn sowohl bei der hier hergestellten undotierten ZnSe- als auch der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht konnten identische Brechungsindizes ( $n_{\text{ZnSe}} = 2.83 + 0.06i$ ) gefunden werden, die kaum von den



Angaben bei Drews abweichen. Dies bestätigt einerseits auch, daß der molekulare Stickstoff keinen entscheidenden Einfluß auf die elektronische Struktur des ZnSe hat. Andererseits findet man in dem erhöhten Absorptionsvermögen der ZnSe:N-Schicht erneut ein Indiz für die Modifikation der elektrischen Bandstruktur durch die Dotierung. Vergleicht man bei gleicher Schichtdicke für die ZnSe:N- und ZnSe-Probe die Streuintensitäten der GaAs-LO-Moden, ist diese erhöhte Absorption durch das ZnSe:N direkt in Abb. 4.3.15 abzulesen. Ohne ZnSe-Bedeckung des GaAs-Substrates zu Beginn des Experiments sind die Intensitäten der GaAs-LO-Moden beider Proben gleich. Schon für die jeweiligen ersten beiden Maxima (hier haben die beiden Proben jeweils immer die gleiche Schichtdicke) liegt die Intensität der GaAs-LO-Mode der dotierten Probe niedriger als bei der undotierten Probe. Das Verhältnis entspricht in etwa dem oben ermittelten Absorptionsverhältnis gemäß dem Extinktionskoeffizienten zwischen den beiden Proben.

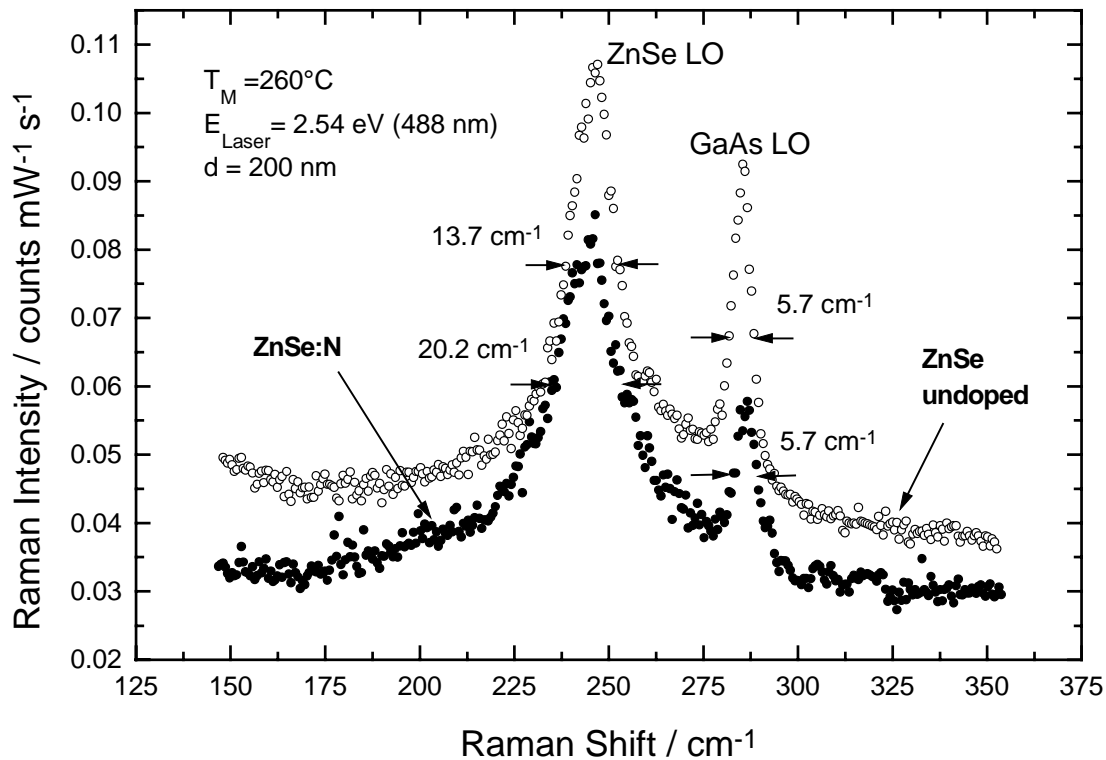
Ansätze, eine optimierte Anpassung mit einer konstanten Wachstumsrate zu erzielen, schlugen bei allen drei untersuchten Proben fehl. Daher mußte von einer sich während des Wachstums ändernden Rate ausgegangen werden. Eine exponentielle zeitliche Änderung der Rate zwischen einem Anfangs- und Endwert wurde hierfür angenommen. Um eine sinnvolle Simulation der Intensitätsentwicklung für die undotierte ZnSe- und die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht zu erreichen, konnte von einer stetigen und moderaten Abnahme der Wachstumsrate ausgegangen werden. Die Abnahme beträgt weniger als 27% der anfänglichen Depositionsrate. Dies wurde schon häufig während des Raman-Monitorings des Schichtwachstum beobachtet und wird darauf zurück geführt, daß sich während der langen Epitaxiedauer die Öffnung der Knudsen-Zelle langsam mit dem zu verdampfenden Material zusetzt. Dadurch wird der Öffnungsquerschnitt reduziert, was wiederum zu einer Erniedrigung der Effusionsrate und somit zu geringeren Wachstumsraten führt [dre94; S. 74f.]. Hingegen ist bei der dotierten ZnSe:N-Probe eine Zunahme der Wachstumsrate zu verzeichnen (siehe Tab. 4.3.2). Die Zunahme zwischen Anfang und Ende der Epitaxie nach 250 min beträgt fast 50% der anfänglichen Rate. Die anfängliche Rate dieser Schicht ist zudem kleiner als bei der undotierten Probe. Dies korreliert auch mit dem zeitlich verzögerten Auftreten des ersten Streusignals der ZnSe-LO-Mode für die ZnSe:N-Probe. Wie in Anhang A durch eine Abschätzung über die kinetische Gastheorie gezeigt wird, führt sehr wahrscheinlich der erhöhte Prozeßdruck während der N-Dotierung zu einer Absenkung der Wachstumsrate. Dies erklärt aber nicht die Zunahme der Wachstumsrate. Als ein zusätzlicher Effekt ist eine Veränderung der Oberflächenmorphologie des GaAs-Substrates durch die Stickstoffradikale aus der Plasmaquelle nicht völlig auszuschließen. Wie im weiteren noch zu sehen ist, wird durch die Verwendung des Stickstoffplasmas nicht nur die wachsende Schicht sondern auch das GaAs-Substrat z.B. durch kompressive Verspannung stark beeinflusst. Daher ist von einer verschlechterten Gitterfehlanpassung zwischen ZnSe und GaAs auszugehen, die die Bedingungen einer epitaktischen Abscheidung beeinträchtigt und die Bildung der ersten Monolagen ZnSe verlangsamt ablaufen läßt. Die Zunahme der Wachstumsrate muß hingegen

als signifikantes Indiz dafür betrachtet werden, daß sich mit fortschreitenden Wachstum die Eigenschaften und die Oberflächenmorphologie der ZnSe-Schicht durch die Dotierung so grundlegend verändern, daß ein beschleunigter Einbau der Zn-, Se- und N-Atome stattfindet. Um einen genaueren Aufschluß hierüber zu bekommen, werden im weiteren die Phononfrequenz und HWB der einzelnen Moden in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht.

Ergänzend muß hier noch erwähnt werden, daß die Simulation sowohl der ZnSe-LO- als auch der GaAs-LO-Mode für die undotierte ZnSe-Schicht nach einer Wachstumsdauer von ca. 150 Minuten (das entspricht einer Schichtdicke von ca. 125 nm) große Diskrepanzen zu den Meßdaten aufweist. Ab diesem Zeitpunkt konnten keine ausgeprägten Intensitätsminima und -maxima in den Spektren mehr beobachtet werden. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die für die Fabry-Perot-Interferenz notwendige Bedingung zweier planparalleler Flächen nicht mehr gegeben ist. Dies kann z.B. durch Schichtdickeninhomogenitäten oder die Zunahme von Grenzflächenrauhigkeit hervorgerufen werden, so daß einlaufende und gestreute Lichtwelle nur noch inkohärent überlagert werden (siehe Kap. 2.1.6 und [dre94; Kap. 2.5.1]). Voraussichtlich treten ab einer Schichtdicke von 125 nm in der undotierten Probe verstärkt Versetzungen auf [nak88,lee88,her97]. Die Dicke von 125 nm ist in der Größenordnung der zu erwartenden kritischen Schichtdicke von ZnSe/GaAs-Heterostrukturen. Hierauf wird später nochmals genauer eingegangen. Zur Bestimmung der Schichtdicke dieser Heterostruktur wurde trotzdem die aus dem Simulationsmodell für kohärente Lichtstreuung gewonnene Wachstumsrate herangezogen, die für die ersten 150 Minuten eine sehr gute Übereinstimmung liefert. Für Dicken >125 nm kann es daher eine geringfügige Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung geben.

#### 4.3.2.4 *Eigenschaften von Schicht und Substrat während des Wachstums*

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, daß das Wachstum einer epitaktischen ZnSe-Schicht stark und in vielfältiger Weise (Absorptionsverhalten, Wachstumsmechanismus) auf die Anwendung eines Stickstoffplasmas reagiert. Dies kann in einem direkten Vergleich (Abb. 4.3.16) von zwei Raman-Spektren, die dem Raman-Monitoring der undotierten ZnSe- und der ZnSe:N-Schicht entnommen wurden und hier die LO-Streuung von Schicht und Substrat wiedergeben, untermauert werden. Beide Schichten haben zu diesem Zeitpunkt eine Schichtdicke von ungefähr 200 nm. Deutlich sichtbar führt der Stickstoffeinbau zu einer Zunahme der HWB der ZnSe-LO-Mode von  $13.7 \text{ cm}^{-1}$  auf  $20.2 \text{ cm}^{-1}$ , hingegen bleibt die Linienbreite der GaAs-Mode unverändert bei  $5.7 \text{ cm}^{-1}$ . Wie im weiteren noch zu sehen sein wird, spielt der Einfluß freier Ladungsträger hier auf die ZnSe-LO-Mode keine Rolle, sondern die Linienverbreiterung kann alleine auf die strukturelle Störung des Gitters durch den N-Einbau zurückgeführt werden.



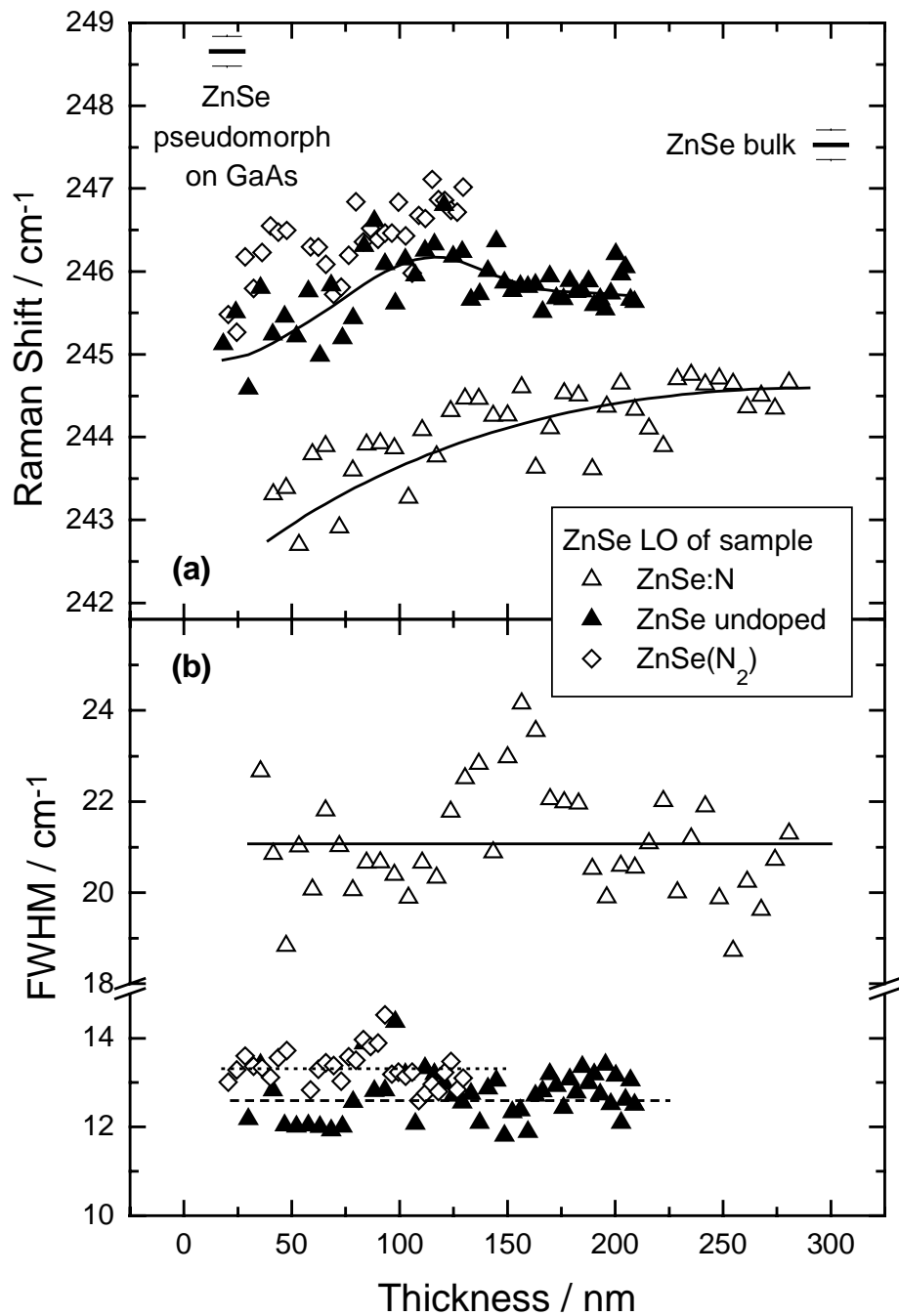
**Abb. 4.3.16:** Vergleich zweier Raman-Spektren, die während des Raman-Monitorings von der undotierten ZnSe- und der ZnSe:N-Probe bei einer Schichtdicke von  $d=200 \text{ nm}$  aufgezeichnet wurden.

Auch das veränderte Absorptionsverhalten der ZnSe:N-Schicht ist in Abb. 4.3.16 deutlich zu erkennen. Obwohl die ZnSe-LO-Mode beider Proben annähernd gleiche Intensität aufweisen, ist die Intensität der GaAs-LO-Mode bei der ZnSe:N-Schicht deutlich reduziert. Ebenfalls sind die Peakpositionen der LO-Moden sowohl der Schicht als auch des Substrates zwischen ZnSe:N- und undotierter ZnSe-Schicht nicht deckungsgleich. Die ZnSe-LO-Mode der dotierten Probe liegt ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als bei der undotierten Probe, hingegen ist die GaAs-LO-Mode der ZnSe:N ca.  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der entsprechenden Mode der undotierten Probe zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die ZnSe:N-Probe weist für Wellenzahlen  $< 175 \text{ cm}^{-1}$  zusätzlich eine größere Untergrundstreuung als die undotierte Probe auf.

Anhand weiterer Analysen der Phononmoden (Phononfrequenz und HWB) kann eine schichtdickenabhängige Untersuchung von Verspannung und kristalliner Qualität der Schichten sowie der Substrate während der Epitaxie durchgeführt werden. In Abb. 4.3.17a sind zunächst die Entwicklungen der Frequenzposition der ZnSe-LO-Mode aller drei Proben mit zunehmender Schichtdicke wiedergegeben. Obwohl die Meßwerte statistisch um  $\pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$  streuen, sind deutliche Tendenzen festzustellen. Die hohe statistische Streuung ist dadurch bedingt, daß die einzelnen Raman-Spektren aufgrund der notwendigen kurzen

Meßdauer ein relativ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis haben. Dies kann nicht durch eine größere Integrationszeit verbessert werden, da hiermit die Information über schichtdickenabhängige Veränderungen verloren geht. Da die Peaklage der Phononmoden nicht unabhängig von ihrer HWB betrachtet werden kann, sind diese Werte in Abb. 4.3.17b ebenfalls bezogen auf die Schichtdicke wiedergegeben. Gemäß dem in Kap. 2.1.2 beschriebenen theoretischen Modell (SCM) können die Raman-Moden asymmetrisch verbreitert sein. Daher wurde zur Linienformanpassung der Spektren und zur Bestimmung der Frequenzposition sowie der HWB eine asymmetrische Lorentz-Funktion gewählt, in dem für die hoch- und niederenergetische Seite der Moden zwei in der HWB unterschiedliche Lorentz-Funktionen gewählt wurden, die aber bei der gleichen Wellenzahl ihr Maximum besitzen und dort stetig ineinander übergehen. In der Abbildung 4.3.17b sind zur besseren Übersichtlichkeit nur die gemittelten HWB der nieder- und hochenergetischen Seite für die jeweiligen Proben wiedergegeben.

Wie in Abb. 4.3.17a zu sehen ist, schiebt die Frequenzposition des ZnSe-LO-Phonons der undotierten ZnSe-Probe zunächst von  $245\text{ cm}^{-1}$  um ca.  $1.3\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen und nach einer Schichtdicke von 120 nm kehrt sich der Trend wieder um, bis eine Frequenzposition von ca.  $245.7\text{ cm}^{-1}$  bei 200 nm Dicke erreicht wird. Die entsprechende Mode der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht zeigt ein ähnliches Modenverhalten, wie die undotierte Schicht im Bereich von 20 nm bis 120 nm. Bei der dotierten ZnSe:N-Schicht hingegen verzeichnet die LO-Mode nur eine kontinuierliche Verschiebung von  $242.7\text{ cm}^{-1}$  zu  $244.5\text{ cm}^{-1}$ . Aus dem erwarteten Temperaturshift bei einer unverspannten Probe kann eine Frequenzposition von  $247.5\text{ cm}^{-1}$  für eine ZnSe-LO-Mode errechnet werden. Zur Kontrolle wurde dieser Wert und die HWB der LO-Mode auch an einem undotierten und unverspannten ZnSe(100)-Einkristall im entsprechenden Temperaturbereich bestimmt. Bei 260°C ergeben sich hier  $(247.6 \pm 0.2)\text{ cm}^{-1}$  für die Peakposition und  $(12.1 \pm 0.2)\text{ cm}^{-1}$  für die HWB. Für alle drei Fälle liegen die Frequenzpositionen der entsprechenden LO-Moden insgesamt unterhalb des ermittelten Wertes für die Phononmoden des undotierten und unverspannten Einkristalls.



**Abb.4.3.17:** Schichtdickenabhängigkeit der Frequenzposition und der HWB der ZnSe-LO-Mode, bestimmt während des Raman-Monitorings der drei beschriebenen Proben.

Erwartungsgemäß müssen zunächst bei epitaktischen Schichten im wesentlichen zwei Effekte, die einen Einfluß auf die Peaklage der Moden haben, berücksichtigt werden: (a) biaxiale Verspannung und (b) kristalline Störungen. Bei einer ideal pseudomorph gewachsenen ZnSe/GaAs-Heterostruktur haben diese Effekte gegenläufigen Einfluß auf die

ZnSe-LO-Mode. Gemäß der größeren Gitterkonstante von ZnSe gegenüber GaAs wird die ZnSe-LO-Mode durch kompressive Verspannung zu höheren Frequenzen verschoben; hingegen führt eine schlechte kristalline Qualität gemäß dem SCM zu einer Erniedrigung der Phononfrequenz (vgl. Kap. 2.1.2). Thermische Verspannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnSe und GaAs können dabei für die Raman-Monitoring-Experimente ausgeschlossen werden, da Meß- und Wachstumstemperatur identisch sind [z.B. kum90].

Da alle drei Proben eine geringere Frequenz der ZnSe-LO-Mode gegenüber der erwarteten Frequenz bei einer Meßtemperatur von 260°C aufweisen, ist die beobachtete Frequenzverschiebung im wesentlichen durch die kristalline Qualität der drei Schichten bestimmt. Besonders deutlich ist dies für die ZnSe:N-Schicht zu erkennen, die neben der größten Frequenzverschiebung auch eine erhebliche Verbreiterung der ZnSe-LO-Mode aufweist. Dabei streuen die Werte ihrer HWB über einen weiten Bereich (18.7 cm<sup>-1</sup> bis 24.2 cm<sup>-1</sup>) und aufgrund dessen läßt sich hier keine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit der HWB festlegen. Die Streuung der Meßwerte kann auf eine strukturelle Inhomogenität der Schicht – hervorgerufen durch einen nicht mehr pseudomorphen Wachstumsprozeß – hinweisen, was im späteren noch genauer erörtert wird. Der Mittelwert der HWB liegt hier bei  $(21.1 \pm 0.2)$  cm<sup>-1</sup>. Diese ZnSe-LO-Mode ist so ca. 9 cm<sup>-1</sup> gegenüber der entsprechenden Mode eines Einkristalls (Bulk) verbreitert. Eine starke Zunahme der Linienbreite der ZnSe-LO-Moden bei hohen Temperaturen wurde ebenfalls von Drews [dre94; S. 63ff.] bei vergleichbaren Experimenten an ZnSe/GaAs-Heterostrukturen beobachtet. Dort ist die Verbreiterung auf eine resonante phononassistierte Lumineszenz zurückgeführt worden. Sie kann als zusätzliche direkte optische Elektron-Loch-Rekombination unter Beteiligung eines Phonons dann verstärkt auftreten, wenn gerade auch die Resonanzbedingungen für die Raman-Streuung erfüllt ist (*heiße Lumineszenz*). Für undotierte ZnSe-Schichten stellte Drews dadurch bedingt eine HWB von ca. 26 cm<sup>-1</sup> für die LO-Mode bei 260°C mit einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Laser}} = 488$  nm fest. Die Linienform der entsprechenden Moden in den dort angegebenen Spektren konnte nur durch eine zusätzliche Lorentz-Funktion – neben der Lorentz-Funktion, die die reine Raman-Streuung beschreibt – exakt beschrieben werden. Die weitere Lorentz-Funktion wird der heißen Lumineszenz zugeordnet und ihr Intensitätsmaximum fällt mit der Frequenzposition der Raman-Streuung zusammen. Die HWB der LO-Moden sowohl des Bulk-Kristalls als auch der ZnSe:N-Probe, der hier untersuchten Proben, liegen noch deutlich unterhalb von 26 cm<sup>-1</sup>. Ebenso konnte für die hier aufgezeichneten Spektren auch keine verbesserte Linienformanpassung durch Verwendung von zwei Lorentz-Kurven für einen entsprechenden Peak – wie von Drews vorgeschlagen – erzielt werden. Der Unterschied zu den bei Drews untersuchten Proben scheint darin zu liegen, daß dort die Photolumineszenz (PL) sehr ausgeprägt ist und dessen Intensität die Größenordnung der Intensität der Raman-Moden erreicht. Ebenso ist dort ein deutliches Maximum der PL auszumachen, wo optische

Übergänge der PL mit der Energie des Streulichtes der Raman-Moden koinzidieren. Die ZnSe-Schichten von Drews können daher eine ungewollte n-Dotierung und somit Donatorzustände, über die die Rekombination der heißen Lumineszenz stattfindet, aufweisen, die hier an den Proben nicht festgestellt werden konnte. Aus diesen Gründen fällt die phononassistierte Lumineszenz bei den hier untersuchten Proben nicht ins Gewicht und ein entsprechender Betrag zur HWB muß nicht weiter berücksichtigt werden.

Neben den schon erwähnten Ursachen einer Linienverbreiterung und Frequenzverschiebung der Raman-Moden muß insbesondere für ZnSe:N der Einfluß von möglichen freien Ladungsträgern genauer untersucht werden. Da durch den atomaren Stickstoff eine p-Leitung und freie Ladungsträger im ZnSe prinzipiell erzielt werden, kann dies eine PLP-Mode  $\Omega^\pm$  hervorgerufen, die durch die Wechselwirkung kollektiv angeregter Ladungsträger (Plasmonen) und den Phononen entsteht (Kap. 2.1.2). Im Gegensatz zu PLP-Moden in n-leitenden Halbleitern läßt sich die PLP-Mode  $\Omega^\pm$  nur schwer in Spektren von der ursprünglichen LO- bzw. TO-Mode undotierter Kristalle unterscheiden. Sie kann nur anhand von Linienverbreiterung und Frequenzverschiebung dieser Moden identifiziert werden. Eine Voraussetzung für eine PLP-Mode ist auch eine geringe Dämpfung der freien Ladungsträger und damit einhergehend eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit [ole81,fuk94,alb96]. In p-leitenden Lithium- bzw. stickstoffdotierten ZnSe-Schichten sind z.B. Verschiebungen der Frequenzposition der ZnSe-LO-Mode in Abhängigkeit der Li- bzw. N-Konzentration von Olego *et al.* bzw. Petruzello *et al.* gezeigt worden [ole91,pet93]. Die zusätzliche Verbreiterung der Raman-Strukturen  $\Delta\Gamma$  liegt gemäß Olego *et al.* in einem Bereich von 0.1 bis 0.9  $\text{cm}^{-1}$  für Konzentrationen von  $p = 1 \times 10^{16}$  bis  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Dies ist wesentlich geringer als die zusätzliche Verbreiterung von 9  $\text{cm}^{-1}$ , die hier bei der ZnSe:N-Probe beobachtet wurde. Dies bestätigt, daß die HWB hier stark durch die Defekte der ZnSe:N-Schicht bestimmt ist. Dadurch werden jedoch die Ladungsträger in p-ZnSe kompensiert und stark gedämpft. Die Überdämpfung der Plasmonen und stark herabgesetzte Ladungsträgerbeweglichkeit durch Defekte in der Schicht schließen jedoch PLP-Moden aus [ole91]. Zudem liegen die charakteristische Verbreiterungen der Raman-Strukturen durch die gekoppelten PLP-Moden bei hohen Löcherkonzentrationen ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) unterhalb der Nachweisgrenze, wie von Albert *et al.* am Beispiel von in stickstoffdotierten ZnSe-Schichten gezeigt wurde [alb96].

Aus elektrischen Messungen (Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien) an ZnSe:N-Proben, die im Rahmen dieser Arbeit unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, wurde p-Leitung und eine effektive Ladungsträgerkonzentration  $[N_A - N_D]$  von  $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  festgestellt. Eine zusätzlich durchgeführte Linienformanalyse der Raman-Moden im Sinne des Drude-Modells (vgl. Kapitel 2.1.2 Gleichung 29) unter Verwendung der genannten Ladungsträgerkonzentration führte zu keiner befriedigenden Anpassung der Meßdaten, die die Zunahme der HWB der ZnSe-LO-Mode um ca. 9  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber undotiertem Bulkmaterial erklären könnte. Ebenfalls konnte trotz der hohen Ladungsträgerkonzentration für die ZnSe:N-

Probe aus FTIR-Reflexionsmessungen, die sehr sensitiv auf Ladungsträger sind [har96, Kap. 5.4], keine charakteristische Plasmafrequenz ermittelt werden. Dies deutet ebenfalls auf die starke Dämpfung der Ladungsträger in der Probe hin. Damit können hier PLP-Moden in den Raman-Spektren der ZnSe:N-Probe vollständig vernachlässigt werden.

Schließt man den Einfluß freier Ladungsträger aus, kann die Verbreiterung der LO-Mode im Rahmen des SCM durch strukturelle Verschlechterung der ZnSe:N-Schicht verstanden werden. Aus der HWB folgt hiernach eine Korrelationslänge  $L$  von  $(20 \pm 3)$  nm. Die hieraus erwartete Peakposition der ZnSe-LO-Mode liegt bei  $242.7 \text{ cm}^{-1}$  bzw. aufgrund der großen Toleranz der HWB in einem Bereich von  $241.4 \text{ cm}^{-1}$  bis  $243.7 \text{ cm}^{-1}$ . Dies stimmt gut mit der Größenordnung der gemessenen Werten überein (Abb. 4.3.17a) – insbesondere besteht eine sehr gute Übereinstimmung bei sehr kleinen Schichtdicken. Für größere Schichtdicken ( $\approx 250$  nm) hingegen liegen die Meßwerte ca.  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem erwarteten Wert zu größeren Wellenzahlen verschoben. Konkurrierend tritt dort auch eine Frequenzverschiebung durch kompressive Kristallverspannung auf, die auch schon von Petruzzello *et al.* in 1  $\mu\text{m}$ - bis 2  $\mu\text{m}$ -dicken ZnSe:N-Schichten beobachtet wurde [pet93]. Diese kompressive Verspannung ist jedoch größer als die bei pseudomorphem Wachstum gemäß biaxialer Verspannung von ZnSe auf GaAs erwartet wird (siehe Kap. 2.1.2 Abb. 2.1.5). Dies bedeutet, daß der Einbau des Stickstoffs zu einer hydrostatischen Verspannung der Schicht führt und dies setzt nicht unbedingt eine pseudomorphe Verspannung der Heterostruktur aufgrund epitaktischen Wachstums voraus. Nach theoretischen Berechnungen [wal95] ist die Bindungslänge zwischen Zn-N ( $2.1 \text{ \AA}$ ) wesentlich kleiner als die Bindungslänge zwischen Zn-Se ( $2.455 \text{ \AA}$ ). Werden somit N-Atome auf Se-Gitterplätzen eingebaut, verkleinert sich das Volumen des ZnSe-Kristalls aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen, vergleichbar mit einer Volumenreduzierung durch einen außen aufgeprägten hydrostatischen Druck. Diese hydrostatische Verspannung eines Kristallvolumens  $V$  läßt sich leicht über die Phononfrequenz  $\omega$  mittels des Grüneisen-Parameters  $\gamma$  abschätzen:

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \approx -\frac{\Delta \omega / \omega_0}{\Delta V / V_0}.$$

Der Grüneisen-Parameter beschreibt im wesentlichen die relative Phononfrequenzänderung  $\Delta \omega / \omega_0$  im Verhältnis zur relativen Volumenänderung des Kristalls  $\Delta V / V_0$  bedingt durch die hydrostatische Verspannung. Wie man leicht sieht, kann die relative Volumenänderung durch die relative Änderung der Gitterkonstante ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx 3 \frac{\Delta a}{a_0}.$$

Unter Verwendung des Grüneisen-Parameters  $\gamma_{\text{ZnSe}} = 1.7$  [cer72] kann aus hydrostatischen Messungen  $\Delta a$  ermittelt werden. Zur Berechnung von  $\Delta a$  wurde die genannte Frequenzverschiebung  $\Delta \omega = 1.8 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Für  $\omega_0$  wurde die theoretisch erwartete Peakposition  $242.7 \text{ cm}^{-1}$  unter Berücksichtigung der kristallinen Störung verwendet. Daraus



folgt eine Gitterstauchung von  $\Delta a \approx -1.45 \times 10^{-3} a_0$ . Dies entspricht dann  $\Delta a \approx -8.3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  gemäß der entsprechenden Gitterkonstanten des kubischen ZnSe  $a_0 = 5.6826 \text{ \AA}$  bei  $260^\circ\text{C}$ . Nach [wal95] ist diese Änderung direkt proportional zur Stickstoffkonzentration  $[N]$  im ZnSe-Kristall:

$$\begin{aligned}\Delta a &= (a_{\text{ZnN}} - a_{\text{ZnSe}}) [N] / 2.2 \times 10^{22} \\ &= -5.0 \times 10^{-23} [N] \text{ \AA}.\end{aligned}$$

$[N]$  wird hierbei in Einheiten von  $\text{cm}^{-3}$  eingesetzt. Dabei sind  $a_{\text{ZnSe}}$  und  $a_{\text{ZnN}}$  die Gitterkonstanten der Zinkblende-Struktur von ZnSe bzw. eines hypothetischen ZnN-Kristalls unter Verwendung der oben genannten Bindungslängen [wal95]. Dementsprechend ergibt sich für die hier hergestellte dotierte Schicht ein sehr hoher Stickstoffgehalt von  $[N] \approx 1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Experimentelle Ergebnisse [pet93] haben dokumentiert, daß mit wachsender  $[N]$ -Konzentration eine größere Änderung des Gitterparameters als bei [wal95] angenommen auftritt. Nach [pet93] wird trotzdem eine hohe  $[N]$ -Konzentration von ca.  $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  erwartet. Hier zeigt sich sehr deutlich die Stickstoffkompensation in der ZnSe:N-Schicht. Die untersuchte Schicht mit  $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aktiven Ladungsträgern hat somit schätzungsweise einen Kompensationsgrad von 99.85%. Von anderen Arbeitsgruppen ist ebenfalls schon gezeigt worden, daß auch bei einer Stickstoffkonzentration von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  nur eine effektive Akzeptor-Konzentration  $[N_A - N_D]$  von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erzielt werden kann [zhu95] bzw. der Kompensationsgrad bei  $[N] \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  schon größer 95% ist [kur96]. Durch die hohe Konzentration an Stickstoff in der ZnSe-Schicht ist davon auszugehen, daß erhebliche strukturelle Störungen der Schicht ein geordnetes, kristallines, epitaktisches Wachstum verhindert. Ebenfalls werden durch diese Störungen bzw. Verspannungen veränderte optische Eigenschaften (z.B. Absorption) gegenüber einer undotierter Schichten erwartet [yao87, gri95]. Ein möglicher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Wachstumsprozeß wird noch weiter unten erläutert.

Im Gegensatz hierzu wird sowohl bei der undotierten ZnSe- als auch bei der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht eine bessere strukturelle Qualität erwartet, da die HWB der entsprechenden LO-Moden verglichen zu idealen Kristallen nur unwesentlich verbreitert sind. Für beide Proben streuen die HWB auch hier derart, daß keine eindeutige Korrelation zur Schichtdicke hergestellt werden kann. Die Streubreite der Meßwerte ist aber geringer als bei der dotierten Probe. Die Mittelwerte der HWB betragen  $12.6 \text{ cm}^{-1}$  (undotiertes ZnSe) und  $13.3 \text{ cm}^{-1}$  (ZnSe(N<sub>2</sub>)). Hier soll zunächst von einem epitaktischen Wachstum ausgegangen werden.

Unter Berücksichtigung der biaxialen Verspannung nach Kap. 2.1.2 folgt, daß für kleine Schichtdicken bis zum Erreichen der kritischen Schichtdicke die Verspannung der Schicht konstant ist, danach aber eine Verspannungsrelaxation mit zunehmender Schichtdicke einsetzt, so daß ein Rückgang der verspannungsbedingten Frequenzverschiebung erwartet wird [nak88, kum90, mit85]. Diese durch die Relaxation bedingte Verringerung der Frequenz

der LO-Mode wird bei der undotierten ZnSe-Schicht für Schichtdicken  $>120$  nm beobachtet<sup>1</sup>. In Abb. 2.1.5 in Kap. 2.1.2 wurde der prinzipielle schichtdickenabhängige Verlauf der Frequenzverschiebung der ZnSe-LO-Mode für RT vorgestellt. Schichtdickenabhängige Bestimmungen der Gitterparameter des ZnSe/GaAs-Schichtsystems bei höheren Temperaturen sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt worden. Die Frequenzverschiebung gemäß der Gitterfehlpassung weist aber zwischen RT und 260°C nur einen geringen Unterschied auf (vgl. Abb. 2.1.5). Da zudem die thermische Verspannung bei den hier betrachteten Messungen keine Rolle spielt, kann davon ausgegangen werden, daß auch bei einer Temperatur von 260°C die in Kap. 2.1.2 bestimmte Frequenzänderung  $\Delta\omega$  näherungsweise gültig ist.

Aus Abb. 2.1.5 kann für eine ZnSe-Dickenänderung von 100 nm auf 200 nm bei einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur eine Verschiebung von  $-0.4 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden. Dies stimmt gut mit der hier beobachteten Verschiebung von  $-0.6 \text{ cm}^{-1}$  zwischen 120 nm und 200 nm Schichtdicke der undotierten Schicht überein. Die Abweichung zum Schätzwert ist einerseits auf den Fehler in der Extrapolation in Abb. 2.1.5, aber andererseits auch auf die Schichteigenschaften in den tieferliegenden Bereichen der ZnSe-Schicht zum Interface hin zurückzuführen. Da die ZnSe-Schicht in diesem Experiment noch hinreichend transparent ist, erhält man die integrale Information über die gesamte Schichtdicke, die bis zu diesem Zeitpunkt gewachsen wurde. Ein Verspannungsgradient von der Grenzfläche zur Oberfläche läßt eine Überlagerung aller Raman-Moden zwischen völlig unverspannten bis maximal biaxial verspannten Bereichen zu, so daß das Maximum solch einer Struktur stärker verschoben sein kann, als eine Mode einer Probe mit geringer homogener Verspannung. Vermutlich liegt hier der Fall einer inhomogenen Verspannung vor. Das Modell der biaxialen Verspannung kann somit bei der undotierten Probe angewendet werden. Der Umkehrpunkt der Phononmodenverschiebung bei 120 nm wird als Beginn der Relaxation der Schicht interpretiert. Daher beträgt die kritische Schichtdicke 120 nm und konnte in der ZnSe-Schicht erstmalig *online* und *in situ* mittels Raman-Spektroskopie bei entsprechender Wachstumstemperatur bestimmt werden. Am Ende des Wachstums (Dicke 210 nm) ist die undotierte ZnSe-Schicht noch nicht vollständig relaxiert und besitzt noch eine Restverspannung. Zum vollständigen Abbau der maximal möglichen Verspannung gemäß der idealen biaxialen Gitterverzerrung wird eine Frequenzverschiebung von  $1.2 \text{ cm}^{-1}$  erwartet, hier verbleibt jedoch noch eine Verschiebung von  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Ähnliche Werte wurden auch von anderen Gruppen gefunden (z.B. für eine ca. 300 nm dicke ZnSe-Schicht auf GaAs eine Verschiebung von  $\sim 0.4 \text{ cm}^{-1}$  bezogen auf die LO-Mode unverspannter Kristalle [nak88]). Nach dem biaxialen Verspannungsmodell kann dies theoretisch als eine Restverspannung  $\varepsilon_{\parallel} \approx 0.18\%$  der parallelen Komponente des ZnSe-Gitterparameters betrachtet werden.

<sup>1</sup> vgl. hierzu Werte kritischer Schichtdicken aus [heu91] 52.8 nm (kalkuliert) und [kle87,mit85] 150 bis 200 nm (Experiment)

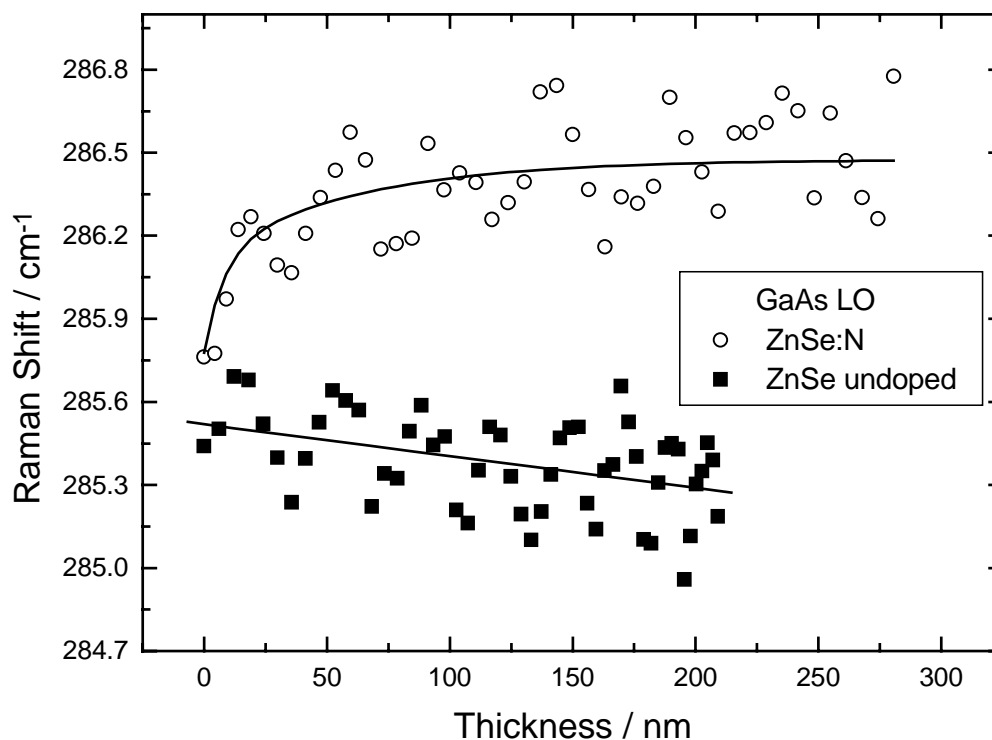
Das von Abb. 2.1.5 abweichende Verhalten der Frequenzänderung für Schichtdicken  $< 120$  nm läßt sich nicht durch das biaxiale Verspannungsmodell erklären. Die Verschiebung der ZnSe-LO-Moden zu kleineren Wellenzahlen bei kleineren Schichtdicken wurde bei Bauer *et al.* [bau93] ebenfalls beobachtet und als anfängliches Inselwachstum interpretiert. Bauer *et al.* finden einen Anstieg von  $1 \text{ cm}^{-1}$  im Wachstumsbeginn begleitet von einer Reduzierung der HWB um  $2 \text{ cm}^{-1}$  bis zu einer Schichtdicke von 40 nm. Bei dieser Schichtdicke sollen die Inseln nach Bauer *et al.* koaleszieren. Nach der Interpretation von Bauer *et al.* führt der Wechsel von 3D- zu 2D-Wachstum zu einer Zunahme der Verspannung, die die Frequenzverschiebung erklärt. Solch ein Wechsel im Wachstumsmodus mit Verspannungszunahme ist bei Heterostrukturen mit großer Gitterfehlانpassung (GaAs/GaP und GaP/GaAs) beobachtet worden, hingegen wird dies aber nicht für Heterostrukturen mit kleiner Gitterfehlانpassung wie ZnSe/GaAs erwartet (z.B. [nom88]). Für Schichtdicken von 40 nm bis 170 nm finden Bauer *et al.* keine weitere Frequenzänderung der ZnSe-Phononmoden. Eine Relaxation wie bei der hier untersuchten Probe konnte von Bauer *et al.* nicht verzeichnet werden. Aufgrund dieser Relaxation aber insbesondere auch wegen der konstanten HWB während des gesamten Wachstums wird hier ein anfängliches Inselwachstum ausgeschlossen.

Eine weitere Arbeitsgruppe (Hernández-Calderón *et al.*) hat bei Untersuchungen an einer Serie von ZnSe/GaAs(100)-Heterostrukturen mit unterschiedlichen Schichtdicken abweichend zu den vorangegangenen Ergebnissen eine der Theorie entsprechende Schichtdickenabhängigkeit der Raman-Moden beobachtet [her97]. Für Schichten  $< 170$  nm konnte die Gruppe eine Frequenzerniedrigung um ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  der ZnSe-LO-Mode und eine Zunahme der HWB von  $4 \text{ cm}^{-1}$  auf  $8 \text{ cm}^{-1}$  mit größer werdender Schichtdicke feststellen. Darüber hinaus war für Schichten  $> 170$  nm sowohl die Frequenzposition und die HWB in den bei RT durchgeführten  $\mu$ -Raman-Messungen konstant. Sie betrugen dann  $250.8 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $7 \text{ cm}^{-1}$ . Hernández-Calderón *et al.* interpretierten daher ZnSe-Schichten mit einer Dicke  $> 170$  nm als völlig relaxiert und geben die kritische Schichtdicke mit 170 nm an.

Zieht man Störungen im Sinne des SCM bei der hier untersuchten Probe wieder mit in Betracht, so sind Frequenzerniedrigungen der Phononmoden durchaus plausibel. Eine 2-dimensionale räumliche Einschränkung (Confinement) der Phononen in der zunächst noch dünnen ZnSe-Schicht wird ausgeschlossen, da die Nachweisgrenze für das ZnSe durch das Raman-Signal hier erst bei einer Dicke von 20 nm ist. In Kap. 2.1.2 wurde beschrieben, daß dieses 2-dimensionale Confinement z.B. für Si nur für Schichtdicken  $< 10$  nm beobachtet wird. In vergleichbaren II-VI-Heterostrukturen (z.B. ZnSe/ZnS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>-Übergittern), die eine ähnliche Gitterfehlانpassung besitzen wie ZnSe auf GaAs, konnte von Olego *et al.* [ole88] nur ein Confinement-Effekt bei ZnSe-Schichtdicken ebenfalls  $< 10$  nm beobachtet werden. Daher sollen Frequenzverschiebung und HWB der Phononmoden hier nur nach der sphärischen Einschränkung betrachtet werden (vgl. Kap. 2.1.2). Als Ursache hierfür kann das Auftreten geringfügiger kristalliner Störungen wie Korngrenzen verantwortlich sein. Wieder

vom Mittelwert aller HWB ausgehend ( $(12.6 \pm 0.9) \text{ cm}^{-1}$ ) erhält man eine Korrelationslänge von 50 nm. Als statistische Streuung der HWB wurde hier die Standardabweichung betrachtet, so daß durch den Fehler in der Bestimmung der HWB eine Variation der Korrelationslänge von 40 nm bis  $\infty$  (völlig ungestörter idealer Kristall) vorliegen kann. Damit ist der ungestörte kristalline Bereich in der undotierten Schichten mindestens doppelt so groß wie bei der dotierten ZnSe:N-Schicht. Die erwartete Frequenzposition des LO-Phonons liegt daher bei  $(246.8 \pm 0.7) \text{ cm}^{-1}$ . Sowohl für kleine Schichtdicken als auch bei Dicken oberhalb der kritischen Schichtdicke sind die gemessenen Werte trotzdem kleiner als erwartet. Nur im Bereich der kritischen Schichtdicke liegen die gemessenen Werte innerhalb des erwarteten Toleranzbereichs. Für Schichtdicken von 200 nm sind die gemessenen Phononfrequenzen  $(245.7 \pm 0.4) \text{ cm}^{-1}$  nur geringfügig unterhalb des Streubereiches. Hierbei ist der Gitterverspannung noch nicht Rechnung getragen worden. Das Vorhandensein kompressiven Stresses im Sinne des biaxialen Verspannungsmodells vergrößert die Abweichung zu den Meßwerten, da der erwartete Wert hierdurch noch eine Verschiebung zu größeren Frequenzen erfährt. Die absolute Frequenzposition der Phononmoden kann somit nicht befriedigend geklärt werden. Das Ansteigen der Phononfrequenz zwischen 20 und 120 nm kann möglicherweise noch auf einen Verspannungsgradienten zurückgeführt werden. Wenn die erwartete kompressive Verspannung beim epitaktischen Wachstum nicht vollständig am Interface der ZnSe/GaAs-Heterostruktur kompensiert wird, könnte ein Verspannungsgradient zur Oberfläche der ZnSe-Schicht hin existieren (vgl. GaAs/GaP-Heterostrukturen [tak89]). Durch die integrale Information über die gesamte Schicht in den Spektren lassen sich dann Peaklage und HWB nur als Summe unterschiedlich verspannter Schichtzonen verstehen und eine Zuordnung, wie oben durch das SCM vorgenommen wurde, ist dann nicht mehr eindeutig durchführbar. Obwohl die Schichtdickenabhängigkeit der ZnSe-LO-Mode für die undotierte Schicht nur unbefriedigend erklärt werden kann, kann angenommen werden, daß die Frequenzzunahme zu Beginn des Wachstums einem Zuwachs von Verspannung in der Schicht zugeordnet werden kann.

In Abb. 4.3.17a ist auch die Entwicklung der Peakposition der ZnSe-LO-Mode mit wachsender Schichtdicke für die unter  $N_2$ -Atmosphäre hergestellte Schicht wiedergegeben. Auch hier verschiebt die Peaklage der ZnSe-LO-Mode um ca.  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Phononenergien mit zunehmender Schichtdicke. Dies ist ein geringfügig größerer Shift verglichen mit der undotierten Schicht zwischen 20 nm und der kritischen Schichtdicke. Die absoluten Frequenzpositionen liegen etwas über den Werten der undotierten Probe ( $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die HWB hat hier einen Mittelwert von  $13.3 \text{ cm}^{-1}$  und ist somit etwas höher als bei der undotierten Probe. Dies ergibt eine Korrelationslänge von ca. 40 nm und eine erwartete Frequenzposition von  $246.4 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt, daß der molekulare Stickstoff die Schichtqualität nur geringfügig beeinflusst. Die gemessenen Frequenzen der ZnSe-LO-Moden passen hier etwas besser mit dem erwarteten Wert überein, obwohl auch hier zu Beginn des Wachstums die Frequenzen kleiner sind als erwartet. Erst bei Schichtdicken von 100 nm liegen die Meßwerte ca.  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  höher als der erwartete Wert. Auch hier kann kein genauer Aufschluß über den nicht erwarteten Anstieg der Phononfrequenz gegeben werden. Die unter  $N_2$ -Atmosphäre gewachsene Probe hat nur eine Schichtdicke von 130 nm und somit konnte nicht verifiziert werden, ob auch diese Schicht oberhalb der kritischen Schichtdicke relaxiert. Da ihr schichtdickenabhängiges Verhalten der Phononmoden gut mit dem der undotierten



**Abb. 4.3.18:** Schichtdickenabhängige Entwicklung der GaAs-LO-Phononfrequenz während der MBE von einer undotierten ZnSe- und einer ZnSe:N-Schicht.

Probe vergleichbar ist, hat der erhöhte Prozeßdruck keinen Einfluß auf den Wachstumsprozeß der ZnSe-Schicht. Molekularer Stickstoff wird kaum in die Schicht eingebaut und verhält sich inert. Modifikationen der Schicht, wie sie bei der ZnSe:N-Probe beobachtet wurden, sind daher eindeutig auf atomaren oder ionisierten Stickstoff zurückzuführen.

Im weiteren wird auf den Einfluß des atomaren Stickstoffs auf das GaAs-Substrat eingegangen. In Fig. 4.3.18 ist die Entwicklungen der Frequenzposition der GaAs-LO-Phononen mit zunehmender Schichtdicke für die stickstoffdotierte und die undotierte Probe dargestellt. Obwohl auch wieder hier die Werte streuen, lassen sich Tendenzen gut ablesen. Zu Beginn der Epitaxie sind in beiden Fällen die Frequenzpositionen der GaAs-LO-Mode im Rahmen des Fehlers gleich. Anhand dieser Peakposition wurde auch die Substrattemperatur für die Epitaxie bestimmt. Bei der undotierten Probe ist mit zunehmender Schichtdicke ein leichter Trend zu niedrigeren Wellenzahlen zu verzeichnen ( $\Delta\omega = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die spektral korrigierte HWB liegt bei  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  unabhängig von der ZnSe-Schichtdicke. Da die Informationstiefe bei der hier verwendeten Laserwellenlänge (488 nm) nur wenige Nanometer (ca. 23 nm; ermittelt aus dem oben berechneten Extinktionskoeffizienten 0.7 für GaAs) entspricht, kann die Frequenzverschiebung als tensile Verspannung in den oberen Monolagen (ML) des GaAs an der Grenzfläche interpretiert werden, die sich erst langsam mit Zunahme der ZnSe-Schicht aufbaut. Gemäß der biaxialen Verspannung kann eine Verspannung für die zur Grenzfläche parallele Komponente des GaAs-Gitters von 0.1% ermittelt werden. Da diese Verspannung auch noch bei 200 nm Schichtdicke existiert, ist hiermit ein Beleg erbracht, daß trotz Überschreitung der kritischen Schichtdicke in der ZnSe-Bedeckung, die Schicht bzw. die Heterostruktur hiernach nicht vollständig relaxiert. Die oben ermittelte maximale Restverspannung in der ZnSe-Schicht nach der teilweisen Relaxation bei 200 nm ergab jedoch einen Wert von 0.18%. Da die Raman-Spektroskopie auch hier nur den Mittelwert einer Verspannung über mehrere ML des Substrates bestimmen kann, deutet diese Diskrepanz auf einen extremen Verspannungsgradienten in den ersten ML des GaAs am Interface hin. Die tieferliegenden GaAs-ML sind wieder unverspannt.

Erstaunlich hingegen ist, daß bei Dotierung mit atomaren Stickstoff für die Peaklage der GaAs-Phononmoden ein ansteigender Trend zu sehen ist. Die Mode wird um  $0.75 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen verschoben, was nicht durch das SCM erklärt werden kann. Eine Temperaturänderung der Probe, möglicherweise verursacht durch das Zuschalten der Stickstoffquelle, ist sehr unwahrscheinlich. Der Shift würde einer Temperaturerniedrigung von  $40^\circ$  bis  $50^\circ\text{C}$  entsprechen. Da der Plasmastrahl die Probe durch Wärmestrahlung geringfügig aufheizt, was insbesondere bei geringen Substrattemperaturen durch das Thermoelement am Probenhalter beobachtet wurde, muß eine Abkühlung ausgeschlossen werden.

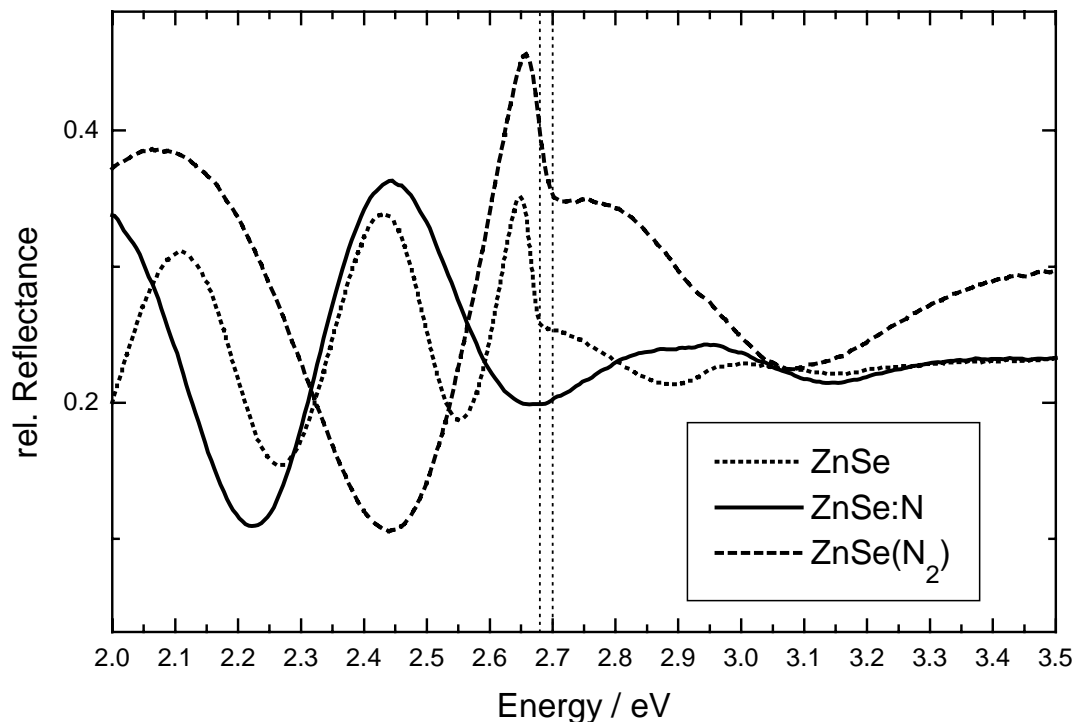
Die Verschiebung der GaAs-Struktur ist deshalb nur durch eine kompressive Verspannung in den ersten Monolagen des GaAs-Substrates an der Grenzfläche zu erklären. Auch hier wird

der in das Substrat eingebaute Stickstoff zu einem hydrostatischen Druck führen. Zur Abschätzung der [N]-Konzentration im GaAs-Kristall am Interface soll die oben durchgeführte Berechnung für ZnSe auf den Stickstoffeinbau in GaAs übertragen werden. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Gitterkonstanten  $a_{\text{GaAs}} = 5.63325 \text{ \AA}$  [LB82a] und  $a_{\text{GaN}} = 4.52 \text{ \AA}$  [mor94] sowie den Grüneisen-Parameter für GaAs  $\gamma_{\text{GaAs}} = 1.34$  [cer72] ergibt sich eine [N]-Konzentration von ca.  $7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Durch diese hohe Konzentration an Stickstoff wird die Oberfläche des Substrates derart strukturell gestört, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß eine anschließend aufgebrachte ZnSe-Schicht nicht mehr pseudomorph aufwächst.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob nicht schon aufgrund des sehr hoch erscheinenden Stickstoffeinbaus die obersten ML des GaAs-Substrates eine  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ -Legierung gebildet und die Phonon-Moden-Veränderungen im Rahmen des MREI-Modell (siehe Kap. 2.1.3) betrachtet werden muß; d.h. Berücksichtigung der Änderung der reduzierten Masse von  $\mu_{\text{GaAs}}$  auf  $\mu_{\text{GaAsN}}$  und der verschiedenen Kraftkonstanten zwischen Ga-As und Ga-N. Da diese Legierung aufgrund der phononischen Eigenfrequenzen ihrer binären Komponenten ein Zwei-Moden-System darstellt, wird erwartet, daß mit Erhöhung der [N]-Konzentration die damit resultierende GaAs-ähnliche LO-Mode zu kleineren Frequenzen gegenüber der ursprünglichen Mode des rein binären Materials verschiebt. Diese Frequenzerniedrigung ist in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  schon experimentell beobachtet worden [min97]. Jedoch konnte hier eine merkliche Frequenzverschiebung ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) erst bei  $x > 0.02$  (das entspricht ca.  $4.4 \times 10^{20} \text{ N-Atome/cm}^3$ ) festgestellt werden. So ist bei dem durch den Stickstoffradikalen modifizierten GaAs-Substrat hingegen vielmehr davon auszugehen, daß noch die ursprüngliche GaAs-LO-Mode ohne Anteile einer Legierungsstreuung beobachtet wird und deshalb die oben erläuterte kompressive Verspannung zum Tragen kommt. D.h. daß der Austausch der As-Atome durch N im GaAs-Substrat noch keine Legierung im eigentlichen Sinne erzeugt.

#### 4.3.2.5 Einfluß auf das Wachstum durch die Beleuchtung des Lasers

Im letzten Abschnitt wurden die strukturellen Unterschiede der untersuchten ZnSe-Schichten aufgezeigt. Dabei wird nur über die Bereiche der Schichten eine Aussage gemacht werden, die während des Raman-Monitorings im Laserfokus standen. Dieser Meßpunkt beträgt  $\varnothing \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$ , der übrige Teil der jeweiligen Probe war während des gesamten Experimentes unbeleuchtet. In mehreren Arbeiten [mat90a,mat90b,mat91,dre94] wurde schon auf einen Einfluß des Lichtes bezüglich des Wachstumsmechanismus von ZnSe-Schichten hingewiesen. N. Matsumura *et al.* [mat90a] z.B. haben in Abhängigkeit von der



**Abb. 4.3.19:** Reflexionsvermögen der drei beschriebenen Proben bei RT in der Nähe der erwarteten Bandlücke von ZnSe.

Leistungsdichte des eingestrahnten Lichts eine Verlangsamung der Wachstumsrate beobachtet. Eine eindeutige Erklärung ist hierfür noch nicht gefunden worden. Möglicherweise kann die Anregung mit Licht die elektronischen Zustände, die an der atomaren Bindung zwischen Zn-Se beteiligt sind, derart aktivieren, daß die Desorption von Atomen deutlich begünstigt wird [mat91,dre94].

Hierbei handelt es sich nicht um einen zusätzlichen Mechanismus, sondern um die thermische Desorption sowohl chemisch gebundener Atome sowie physisorbierter Adatome, die immer konkurrierend zur Materialdeposition auftritt. Sie wird lediglich durch die Photonanregung verstärkt (Reduktion der Aktivierungsenergie). Zudem tritt dieser Effekt gerade dann auf, wenn das eingestrahlte Licht eine größere Energie besitzt als die Bandlücke des Halbleiters [mat90b]. Auch bei allen für diese Arbeit hergestellten ZnSe-Proben (dotiert und undotiert) konnte punktuell, wo der Laser während des Wachstums eingestrahlt wurde, eine dünnere Schicht gegenüber der restlichen Fläche festgestellt werden. Ein Schichtdickenprofil um den Laserfokus wurde anhand deutlich sichtbarer farbiger Newton'scher Interferenzringe *ex situ* mit einem Auflichtmikroskop unter Verwendung von Weißlicht bestätigt. Die dotierte ZnSe:N/GaAs-Heterostruktur weist einen Interferenzring um den Fokus auf, hingegen sind bei der undotierten Probe deutlich vier Ringe und bei der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe zwei Ringe zu erkennen. Bei weiteren dotierten Schichten, die mit anderen



Wachstumsparametern aber vergleichbarer Wachstumsdauer hergestellt wurden, ist immer nur ein Farbring zu erkennen. Die Anzahl der Interferenzringe (Interferenzmaxima einer Farbkomponente des eingestrahnten Weißlichtes) ist direkt proportional zum Schichtdickenunterschied zwischen beleuchteten und unbeleuchteten Probenbereich. Anhand dessen ist schon zu erkennen, daß für dotierte Proben zwischen diesen beiden Bereichen ein geringerer Unterschied als bei undotierten Schichten besteht. Inhomogenitäten in der Form der Interferenzringe und der kontinuierliche Übergang aufeinanderfolgender Interferenzfarben erlauben es nicht, eine exakte Schichtdickenbestimmung der unbeleuchteten Bereiche auszuführen. Dazu konnten aber Reflexionsmessungen, die an den Proben *ex situ* im UV-VIS-Bereich durchgeführt wurden, benutzt werden. Bei den Reflexionsuntersuchungen kann aufgrund der Größe des Meßpunktes ( $\varnothing = 2\text{mm}$ ) nur eine Aussage über den unbestrahlten Probenbereich gemacht werden. Das Reflexionsvermögen unterhalb von 2.71 eV weist in den Spektren aller drei Proben deutlich Interferenzen auf, da die ZnSe-Schichten hier noch transparent sind (Abb. 4.3.19). In der Abbildung ist zwar nur der bandkantennahe Bereich dargestellt; es wurde dennoch auch die Reflexion für kleinere Energien ( $1.3\text{ eV} < E < 2\text{ eV}$ ) bestimmt. Dadurch lassen sich aufgrund der hinreichenden Anzahl von Interferenzmaxima und -minima die Schichtdicke der Proben für die nicht bestrahlte Schicht sehr genau bestimmen. Die hieraus ermittelten Schichtdicken und die entsprechenden Wachstumsraten werden in Tab. 4.3.3 zusammengefaßt. Die Rate konnte dabei aber nur unter der Annahme einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit festgelegt werden. In der dritten Spalte der Tab. 4.3.3 ist das Verhältnis der Schichtdicken zwischen unbeleuchteten und beleuchteten Punkten der jeweiligen Proben angegeben. Die undotierte ZnSe- sowie die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe werden durch die Lichteinstrahlung stark beeinflusst. An den unbeleuchteten Stellen wachsen diese Schichten ungefähr 2- bis 3-mal so schnell wie im Laserfokus. Auch die unbeleuchtete ZnSe:N-Schicht wächst schneller verglichen zur Stelle unter Lichteinfluß. Hingegen besteht hier zwischen den Schichtdicken nur ein geringer Unterschied, der in etwa 30 % beträgt. Inwieweit auch ohne Beleuchtung eine Änderung der Wachstumsrate während der gesamten MBE wie im Laserfokus auftritt, kann hier nicht direkt bestimmt werden. Ein Vergleich der undotierten mit der ZnSe:N-Probe ergibt, daß auch der unbeleuchtete Teil der undotierten ZnSe-Schicht ca. 1.43-mal schneller wächst als bei der Dotierung. Dies entspricht gemäß der Teilchendynamik der MBE und aufgrund des ungleichen Kammerdrucks zur Herstellung der beiden Proben recht genau dem erwarteten unterschiedlichen ZnSe-Angebot an der Substratoberfläche beider Proben (vgl. Anhang A,  $N_{\text{ZnSe(undot.)}}/N_{\text{ZnSe:N}} = 1.52$ ). So ist bei beiden Proben die Wachstumsrate für den unbeleuchteten Bereich im wesentlichen nur durch den effektiven ZnSe-Fluß an der Probenoberfläche festgelegt. Da hier zwischen dem experimentell bestimmten und dem berechneten Wert nur ein geringer Unterschied besteht, ist auch davon auszugehen, daß während des gesamten Wachstumsprozesses die Wachstumsraten der beiden Proben immer im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Würde

bei einem der beiden Prozesse die Wachstumsrate mit zunehmender Schichtdicke ansteigen und bei dem anderen Prozeß abnehmen, wie es beim photoinduzierten Wachstum beobachtet wurde, sollte eine wesentlich größere Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Wert bestehen. Dies macht deutlich, daß bei den oben diskutierten Änderungen der Wachstumsraten im Laserfokus der photoinduzierte Prozeß eine wesentliche Rolle spielt. Bemerkenswert ist weiterhin, daß für alle drei Proben die vom Licht unbeeinflusste Wachstumsrate  $r_{nr}$  ungefähr doppelt so groß ist wie ihre Rate im Laserfokus zu Beginn des Raman-Monitorings (vgl. Spalte 4 Tab. 4.3.3). D.h. daß der Einfluß des Lichtes auf das Wachstum sich schon von Beginn der Epitaxie auf die ZnSe-Deposition auswirkt.

Probe	$d_{nr} / \text{nm}$	$r_{nr} / \text{nm}(\text{min})^{-1}$	$d_{nr} / d_r$	$r_{nr} / r_r$
ZnSe	630	2.0	3.0	1.9
ZnSe:N	370	1.4	1.3	2.0
ZnSe(N <sub>2</sub> )	260	0.5	2.0	1.8

**Tab. 4.3.3:** Schichtdicke ( $d_{nr}$ ) und Wachstumsrate ( $r_{nr}$ ) für den unbeleuchteten Schichtbereich ermittelt aus den Reflexionsmessungen. Für das Schichtdickenverhältnis  $d_{nr} / d_r$  zwischen unbeleuchteter und beleuchteter ZnSe-Schicht wurde die aus dem Raman-Monitoring bestimmte Schichtdicke  $d_r$  im Laserfokus herangezogen. Für das Ratenverhältnis  $r_{nr}/r_r$  wurde für den beleuchteten Probenbereich die anfängliche Wachstumsrate gemäß dem Raman-Monitoring gewählt (vgl. Tab. 4.3.2).

Zusammenfassend kann aus den oben dargelegten Ergebnissen gefolgert werden, daß das Wachstum von ZnSe durch eine Beleuchtung mit dem Laser entscheidend modifiziert wird. Dabei stellt sich nun die Frage, warum dieser Einfluß so unterschiedlich für dotiertes und undotiertes ZnSe ist. Es spielt dabei der molekulare Stickstoff (N<sub>2</sub>) keine Rolle, wie der Vergleich zwischen ZnSe und ZnSe(N<sub>2</sub>) zeigt. So müssen die Stickstoffradikale und -ionen das ZnSe derart modifizieren, daß das eingestrahlte Licht in unterschiedlicher Form mit dem ZnSe wechselwirkt (unterschiedliche Lichtabsorption für dotiertes und undotiertes ZnSe).

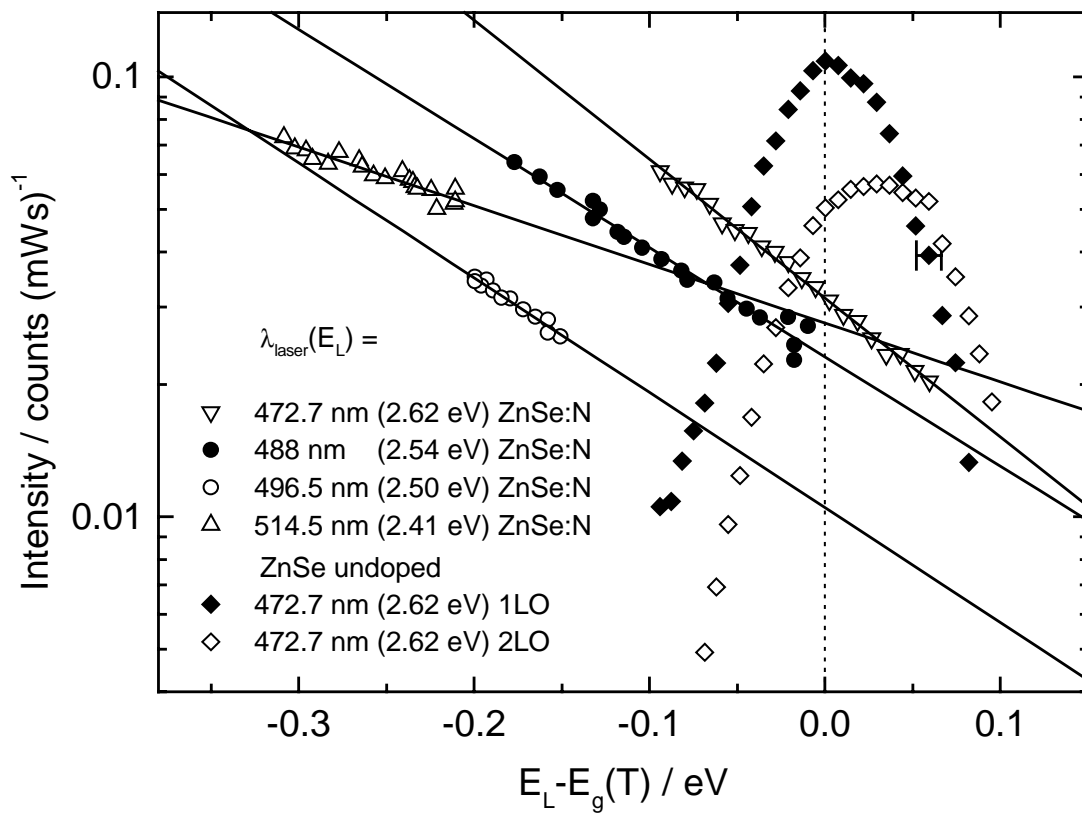
Wie bereits erwähnt, wurde schon früher festgestellt [dre94], daß die photonverstärkte Desorption von ZnSe bei einer Anregung unterhalb der Bandlücke nicht stattfindet. Da alle drei der hier untersuchten Proben die photonverstärkte Desorption zeigen, wird hinreichend Laserlicht, dessen Energie größer als die Bandlücke der Proben ist, absorbiert, um den Desorptionsprozeß zu aktivieren. Um jedoch die unterschiedlichen Beträge der photonverstärkten Desorption (bzw. unterschiedlichen Wachstumsraten) des dotierten und undotierten ZnSe erklären zu können, muß untersucht werden, ob auch die relative Lage der Bandlücke zur Anregungsenergie des Lasers und die unterschiedliche Absorption der Proben eine wesentliche Rolle spielen.

Anhand der Reflexionsspektren der Proben kann festgestellt werden, daß die Bandlücke bzw. die Absorption der drei untersuchten Proben differiert. Für die undotierte ZnSe- und die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe kann aus diesen Messungen eine scharfe Bandkante ermittelt werden. In Reflexionsspektren können Bandkanten meistens an einer Diskontinuität im Spektrum identifiziert werden. Oberhalb der Energie der Bandlücke tritt starke Absorption auf, die sich durch eine Abnahme der Reflexion bemerkbar macht. Gleichfalls können die schon beschriebenen Interferenzen nicht mehr beobachtet werden. Dieses Verhalten kann in Abb. 4.3.19 besonders gut für die undotierte und die unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gewachsene Probe beobachtet werden. Die Interferenzmodulationen brechen bei 2.68 eV bzw. 2.70 eV ab und die Reflexion wird reduziert. Für beide Probe korreliert dies sehr gut mit der bei RT erwarteten Energielücke von 2.71 eV [shi80].

Im Gegensatz dazu kann bei der dotierten Probe in dem Reflexionsspektrum keine scharfe Absorptionskante ausgemacht werden. Die Interferenzmodulation der Reflexion scheint hier noch oberhalb der erwarteten Bandlücke zu existieren. Ihre Einhüllende nimmt zwar in diesem Energiebereich stetig ab, aber die Reflexion direkt oberhalb der erwarteten Absorptionskante nimmt zunächst noch zu. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Bandlücke des ZnSe durch die Verwendung des N-Plasmas stark modifiziert wurde. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Bandlücke durch die Dotierung extrem verbreitert wird und zudem nicht nur bandkantennahe Zustände an der Absorption beteiligt sind. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden an den Proben zusätzlich noch temperaturinduzierte RRS-Messungen durchgeführt.

#### 4.3.2.6 Temperaturinduzierte resonante Raman-Streuung

Durch die temperaturinduzierte RRS soll das Resonanzverhalten der dotierten Probe an der erwarteten Bandkante des ZnSe sowie die bandkantennahen Zustände untersucht werden. Hierzu wird wie bei den Untersuchungen der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten in Kap. 4.1 bei optischer Anregung mit konstanter Wellenlänge die Temperatur der Probe variiert. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke kann damit die Probe sowohl unterhalb als auch oberhalb der erwarteten Bandlücke angeregt werden. Existieren reale Zustände an der Bandkante, kann die Resonanzverstärkung der LO-Moden für die Anregungsenergie  $E_L$  temperaturabhängig eingestellt werden (vgl. Kap. 2.1.2). In Abb. 4.3.20 sind die entsprechenden Streuintensitäten der ZnSe-LO-Moden wiedergegeben. Hierbei wird zur besseren Vergleichbarkeit der Daten die Streuintensität nicht in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, sondern auf der Abszisse wird diese implizit durch die erwartete Temperaturabhängigkeit der Bandlücke [shi80] angegeben. Es wird üblicherweise dann die Differenz zwischen Bandlücke bei entsprechender Temperatur  $E_g(T)$  [shi80] und Anregungsenergie  $E_L$  aufgetragen ( $E_L - E_g(T)$ ). Damit kann leichter abgelesen werden, ob die



**Abb. 4.3.20:** Temperaturinduzierte RRS an der undotierten ZnSe- und der ZnSe:N-Schicht, LO- und 2LO-Streuung.

Anregungsenergie des Lasers kleiner oder größer als die theoretisch für ZnSe erwartete fundamentale Bandlücke ist. Als Referenz sind in derselben Abbildung die entsprechenden Resonanzkurven der undotierten Probe (LO- und 2LO-Mode) für die Anregungsenergie  $E_L = 2.62$  eV wiedergegeben. Die Ordinate gibt die Streuintensität der ZnSe-LO-Moden auf einer logarithmischen Skala an. Die LO-Mode der undotierten Probe zeigt sehr deutlich eine Resonanzverstärkung bei Übereinstimmung der Anregungsenergie  $E_L$  mit der Bandlücke  $E_g$  bei einer gemessenen Resonanztemperatur von  $175^\circ\text{C}$ . Ein weiteres Resonanzmaximum – theoretisch werden zwei Maxima für eine einlaufende und eine auslaufende Resonanz erwartet (vgl. Kap. 2.1.4 und [lim90]) – kann nicht eindeutig ausgemacht werden, auch wenn augenscheinlich die Intensität bei einer Anregung oberhalb des Leitungsbandminimums ( $E_L > E_g(T)$ ) mit steigender Temperatur sich langsamer ändert als unterhalb der Bandlücke. Bei optischer Anregung oberhalb der fundamentalen Bandlücke ändert sich jedoch drastisch das Absorptionsverhalten der Halbleiterschicht (Anstieg der Absorption und damit einhergehend eine Verringerung der Eindring- und Informationstiefe). Daher spiegelt der Kurvenverlauf für Temperaturen mit  $E_L \geq E_g(T)$  nicht nur das Resonanzverhalten des Raman-Prozesses wider, sondern beinhaltet zusätzlich die physikalischen Absorptionseigenschaften der Schicht. Unterhalb der fundamentalen Bandlücke  $E_L < E_g(T)$  können die Absorptionseigenschaften nahezu vernachlässigt werden, da sich die Absorption des ZnSe kaum mit der Temperatur ändert und annähernd Null ist, weil Halbleiter weitestgehend für Licht mit geringerer Energie als die Bandlücke optisch transparent sind. Der Kurvenverlauf in Abb. 4.3.20 ist daher für  $E_L < E_g$  vom Resonanzverhalten geprägt.

Unter Betrachtung des Resonanzverhaltens der 2LO-Streuung der undotierten Probe, die erst bei einer höheren Resonanztemperatur ( $\sim 214^\circ\text{C}$ ) ein Maximum erreicht, erkennt man dann das charakteristische Verhalten einer auslaufenden Resonanz (vgl. [dre94; Kap. 4.2.2]). Die Temperaturdifferenz zwischen der resonanten LO- und 2LO-Streuung entspricht ca. 28 meV und ist in guter Übereinstimmung mit der Energie eines ZnSe-LO-Phonons bei entsprechender Temperatur. Aus klassischen Resonanzmessungen (Variation der Anregungsenergie bei fester Temperatur) ist diese auslaufende Resonanz für ZnSe bekannt (vgl. [lim88, lim90] und Kap. 2.1.4). Eine deutliche Resonanz ist hier bei Anregungsenergien von  $E_0 + \hbar\omega_{\text{LO}}$  bzw.  $E_0 + \hbar\omega_{\text{2LO}}$  (entsprechend für LO- bzw. 2LO-Mode) zu finden. Modellrechnungen [lim90] ergeben dabei, daß  $E_0$  exzitonischen Zuständen entspricht. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den hier angestellten Messungen, dann muß der Zustand eines gebundenen Exzitons, das mit ca. 28 meV unterhalb der Leitungsbandkante liegt, für die Resonanz verantwortlich sein. Typischerweise liegen Donator-gebundene Exzitonen in ZnSe 23 meV bis 29 meV unterhalb der Bandkante [gut90]. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch vergleichbare temperaturinduzierte Resonanzuntersuchungen an ZnSe bei Drews [dre94; Kap. 4.2.2], obwohl dort ein Resonanzmaximum bei etwas kleineren Temperaturen ( $\sim 130^\circ\text{C}$  für LO-Streuung) gefunden wurde, d.h. die maximale Raman-Streuintensität tritt schon dann

auf, obwohl die Probe noch ca. 28 meV unterhalb der erwarteten Bandlücke angeregt wird. Es muß jedoch dabei berücksichtigt werden, daß durch unterschiedliche Probenherstellungsparameter oder alleine bei unterschiedlichen Schichtdicken z.B. durch Verspannung bedingt hier schon geringfügige Resonanzverschiebungen auftreten können. Alleine durch die Restverspannung ( $\epsilon = 0.18\%$ ), die die hier hergestellte Probe noch mindestens aufweist (siehe oben), wird durch kompressive Verspannung der Interband-Abstand vergrößert. Dies kann hier ungefähr einen Betrag von bis zu 20 meV ausmachen [kud92]. Daher sind die hier ermittelten Meßdaten innerhalb der Meßgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit den früher bei Drews gemessenen Werten, und zeigen auf, daß Zustände gebundener Exzitonen für die Resonanz in Frage kommen.

Hingegen kann bei der ZnSe:N-Schicht kein deutliches Resonanzmaximum in dem hier untersuchten Temperaturbereich (RT bis 280°C) beobachtet werden. Ihr Resonanzverhalten bei Temperaturerhöhung entspricht nicht den vorangegangenen Ausführungen wie bei der undotierten Probe. Auch die Verwendung unterschiedlicher Anregungsenergien (Anregung bei 300 meV unterhalb bis 60 meV oberhalb der erwarteten Bandkante) führt zu keiner typischen Resonanzverstärkung. Mit steigender Temperatur – also mit Änderung der Differenz  $E_L - E_g(T)$  von -0.3 eV nach +0.1 eV – kann nur eine exponentielle Abnahme der Streuintensität beobachtet werden.

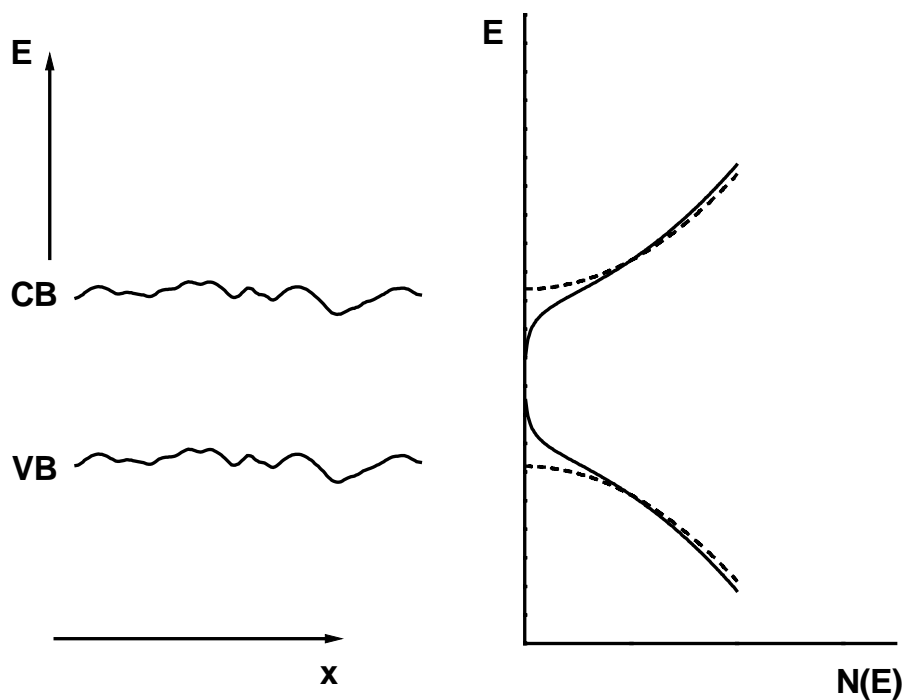
Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.3.20 durch die Meßdaten im halblogarithmischen Plot Regressionsgeraden gezogen worden. Eine Resonanz über diskrete bandkantennahe Zustände wie bei der undotierten Probe existiert somit nicht und die optischen Übergänge folgen nicht mehr der bekannten Temperaturabhängigkeit des Interbandüberganges im ZnSe. Die Raman-Streuung ist aber annähernd so intensiv wie bei der resonanten LO-Streuung der undotierten Probe. Die nicht resonant verstärkte Streuintensität bei der undotierten Probe ist mindestens eine Größenordnung geringer. D.h. unabhängig von der gewählten Temperatur werden für den Raman-Streuprozess des ZnSe:N annähernd so viele Elektron-Loch-Paare wie bei der resonanten Anregung der undotierten Probe erzeugt. Im Gegensatz zur undotierten Probe, bei der ein diskreter Valenzband-Leitungsband-Übergang zur resonanten Streuung führt, weist das ZnSe:N keine diskreten elektronischen Übergänge mehr auf. Daraus resultiert, daß die dotierte Probe keine genau definierte Bandlücke besitzt. Dies steht im Einklang mit den Reflexionsspektren. Eine definierte Bandlücke, die erst durch die Fernordnung der Kristallatome zustande kommt, ist typisch für kristalline Halbleiter [pan75; Kap. 1-A]. Ein Fehlen dieser Bandlücke deutet auf eine Zerstörung dieser Fernordnung hin und ist typisch für polykristalline und amorphe Halbleiter [bro83]. Durch TEM-Aufnahmen, aus denen hervorgeht, daß die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ZnSe:N-Schichten polykristallin sind, wird dies untermauert. Gerade für amorphe Halbleitermaterialien – abgesehen mit der Ausnahme von  $\text{As}_2\text{S}_3$  – konnte bis jetzt noch keine resonante Verstärkung der Raman-Streuung beobachtet werden [bro83; S. 240ff.]. Somit passen die Ergebnisse der

Resonanzmessungen an der ZnSe:N-Probe gut in das Bild, daß diese Schicht stark strukturell gestört ist. Neben ihrer polykristallinen Eigenschaft ist somit ein Anteil an amorphen Domänen in der Schicht nicht auszuschließen.

Ein ungeordneter Aufbau in der Schicht mit Zn-Se und Zn-N Bindungen kann alleine schon zu einer starken Fluktuation des Interband-Übergangs führen. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß bei einer hohen Konzentration von stochastisch verteilten Verunreinigungen (hier der Stickstoff) im Kristall die elektronischen Bänder „ausschmieren“ [pan75;Kap. 1-C und Ref. herein]. Durch die attraktive bzw. repulsive Kraft von ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren auf die Elektronen und Löcher im Leitungs- und Valenzband fluktuiert die energetische Lage der Bandlücke lokal in Abhängigkeit von der Verteilung der ionisierten Störstellen (siehe Abb. 4.3.21). Gemittelt über das gesamte Kristallvolumen ragen dann Zustände des Leitungsbandes und des Valenzbandes in die verbotene Bandlücke, oder mit anderen Worten die Wellenfunktion von Elektronen und Löchern tunneln bedingt durch das elektrische Feld der Störstellen als gedämpfte Welle in die Energielücke (interner Franz-Keldysh-Effekt) [pan75; S.29 und S. 46].

Die "ausschmierenden" elektronischen Bänder (band tails) erklären, warum amorphe und stark strukturell gestörte Kristalle keine Resonanz der Raman-Streuung aufweisen, sie erklären aber noch nicht die exponentielle Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur. Die exponentielle Intensitätsänderung der ZnSe:N-LO-Mode in Abb. 4.3.20 besitzt sowohl eine Temperaturabhängigkeit als auch eine Abhängigkeit von der absoluten Energie des eingestrahlten Lichtes. Die einzelnen Intensitätsentwicklungen mit steigender Temperatur gehen daher nicht stetig ineinander über, obwohl die Meßdaten entsprechend der Monochromatorempfindlichkeit und des Bose-Einstein-Faktors korrigiert wurden. Dabei ist diese Intensitätsabnahme für kleinere Wellenlängen (große Anregungsenergie) drastischer als für große Wellenlängen (kleine Anregungsenergie) des einfallenden Lichtes. Mit zunehmender Anregungsenergie ändert sich die exponentielle Steigung von  $-1.34 \text{ eV}^{-1}$  auf  $-3.16 \text{ eV}^{-1}$ . Aufgrund der „ausgeschmierten“ Bandlücke scheint im wesentlichen die Intensität des Raman-Signals nicht mehr durch einen resonanten Streuprozess, sondern vielmehr durch die optischen Eigenschaften wie Absorption und Reflexion der Probe bestimmt zu sein. Um diese Eigenschaften für die gemessenen Intensität  $I$  zu berücksichtigen, werden entsprechende Korrekturfaktoren zum absoluten Raman-Streuquerschnitts  $S_{\alpha\beta}$  multipliziert [ric76;Kap. 4.2].

So ist dann für stark absorbierende Materialien in Raman-Rückstreugeometrie die gemessene Intensität  $I \propto S_{\alpha\beta} \cdot (1 - R_i)(1 - R_s) / (\alpha_i + \alpha_s)$ , wobei  $R_{i,s}$  und  $\alpha_{i,s}$  Reflexion und Absorption des einfallenden sowie des gestreuten Lichtes darstellen. Hierdurch findet eine Veränderung der Streuintensität bedingt durch die Temperaturabhängigkeit dieser optischen Parameter statt, die zwar auch bei der Streuung wie im Fall der undotierten Probe einen Einfluß auf die Intensität nehmen, aber dort gegenüber dem Resonanzeffekt in den Hintergrund treten. Bei der ZnSe:N-Probe hingegen dominieren die optischen Parameter das Streuverhalten und der Raman-Streuquerschnitt  $S_{\alpha\beta}$  ist weitestgehend konstant. Davon ausgehend, daß hier das Raman-Signal im wesentlichen von der Absorption beeinflusst wird (die Reflexion ändert sich nur geringfügig, da diese hauptsächlich vom Brechungsindex abhängt und dieser für ZnSe im untersuchten Energie- und Temperaturbereich nur eine geringfügige Änderung erfährt (vgl. [jan93,dre94; Kap. 4.2.4]), kann der exponentielle Abfall der Raman-Streuintensität sehr wahrscheinlich über den empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen  $\alpha$ ,  $T$  und  $E_L$  nach Urbach [urb53,uet86; Kap. 4.2.4] verstanden werden. Hiernach nimmt die Absorption unterhalb der Bandlücke exponentiell mit der Anregungsenergie  $E_L$  wie folgt zu:



**Abb. 4.3.21:** Lokale Fluktuationen der Bandlücke nach Pankove [pan75] (interner Franz-Keldysh-Effekt).



$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\sigma}{k_B T} (E_L - E_0) \right\},$$

wobei  $\alpha_0$  eine Konstante und  $\sigma > 0$  ein temperaturabhängiger Koeffizient ist. Für amorphe und polykristalline Materialien ändert sich  $\sigma$  linear mit der Temperatur und bei Kristallen weist  $\sigma$  einen komplexeren Zusammenhang mit der Temperatur auf, der zusätzlich von der Phononenergie  $\hbar\omega_0$  abhängt [sam88]:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2k_B T}{\hbar\omega_0} \tanh \left( \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \right).$$

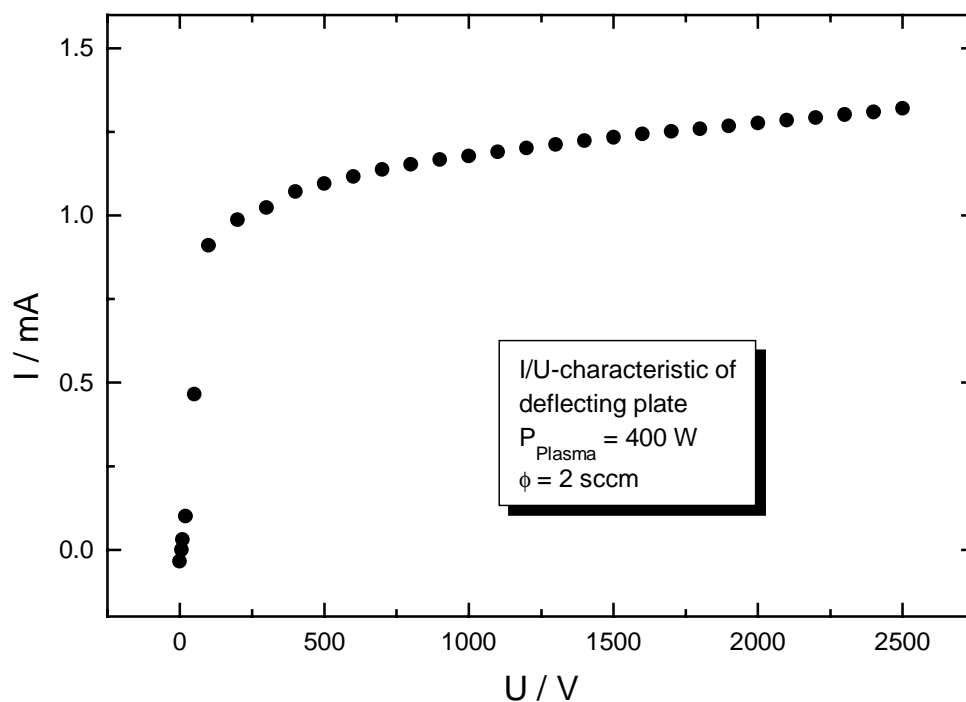
$\sigma_0$  ist eine weitere Konstante. Entsprechend den Ausführungen von Dow und Redfield [dow72,sam87,red63,pan75;Kap. 3-A-5] beschreiben diese Formeln das Absorptionsverhalten gut für Materialien, bei denen die "Bandverschmierung" (interner Franz-Keldysh-Effekt) auftritt.

Der Parameter  $E_0$  ist in der Regel eine empirische Konstante, die als Konvergenzpunkt aus Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt wird [uet86] und liegt etwas oberhalb der Bandlücke tiefer Temperaturen. Einige Autoren [ull91,ull96] setzen diesen Parameter aber auch direkt mit der Bandlücke gleich ( $E_0 = E_g(T)$ ) und berücksichtigen deren Temperaturabhängigkeit. Verwendet man auch hier die letztgenannte Beziehung (wobei  $E_L - E_0$  dann direkt der Abszisse von Abb. 4.3.20 entspricht), erkennt man, daß die exponentielle Abnahme der Raman-Streuintensität durch die exponentielle Zunahme der Absorption verursacht wird.

Auffällig ist, daß der exponentielle Zusammenhang zwischen ( $E_L - E_g(T)$ ) und der Raman-Streuintensität bei größer werdenden Anregungsenergie zu einer größeren negativen Steigung führt. Falls die Streuintensität  $I$  nur reziprok vom Absorptionskoeffizient abhängen würde, wäre eine flachere Steigung bei großen Anregungsenergien zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, sondern ein komplexerer Zusammenhang in Verbindung mit Reflexionsvermögen, Lichteindringtiefe, Streuvolumen und natürlich auch mit der Raman-Streueffizienz besteht, läßt sich hier keine eindeutige physikalische Größe mehr ableiten.

#### 4.3.2.7 Einfluß von Ionen

Aus den bisherigen Untersuchungen können noch keine Rückschlüsse gezogen werden, ob die Einflüsse auf Schicht und Substrat bei der Dotierung durch den atomaren Stickstoff oder möglicherweise auch durch Ionen, die ebenfalls in der Plasmaquelle erzeugt werden, verursacht wird. Um hierüber eine Aussage machen zu können, müssen bei der Herstellung dotierter ZnSe:N-Schichten die Ionen z.B. durch ein elektrisches Feld abgelenkt werden. An der vakuumseitigen Austrittsöffnung der Plasmaquelle wurden dazu parallel zum

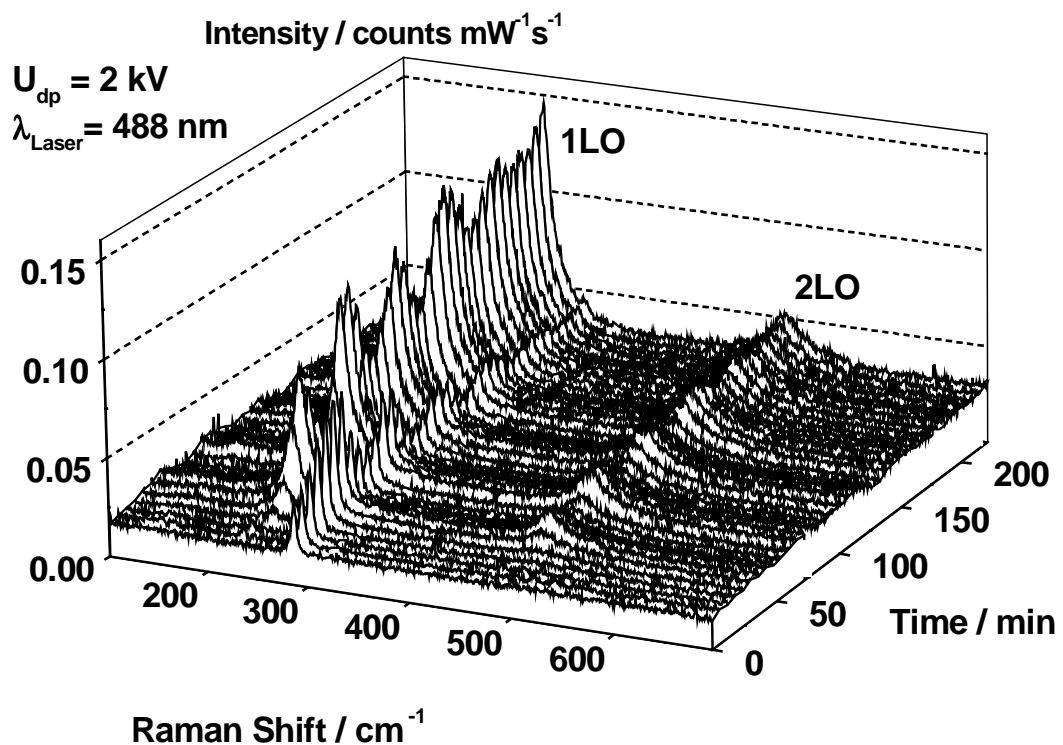


**Abb. 4.3.22:** Strom/Spannungs-Charakteristik der Ablenkplatten.

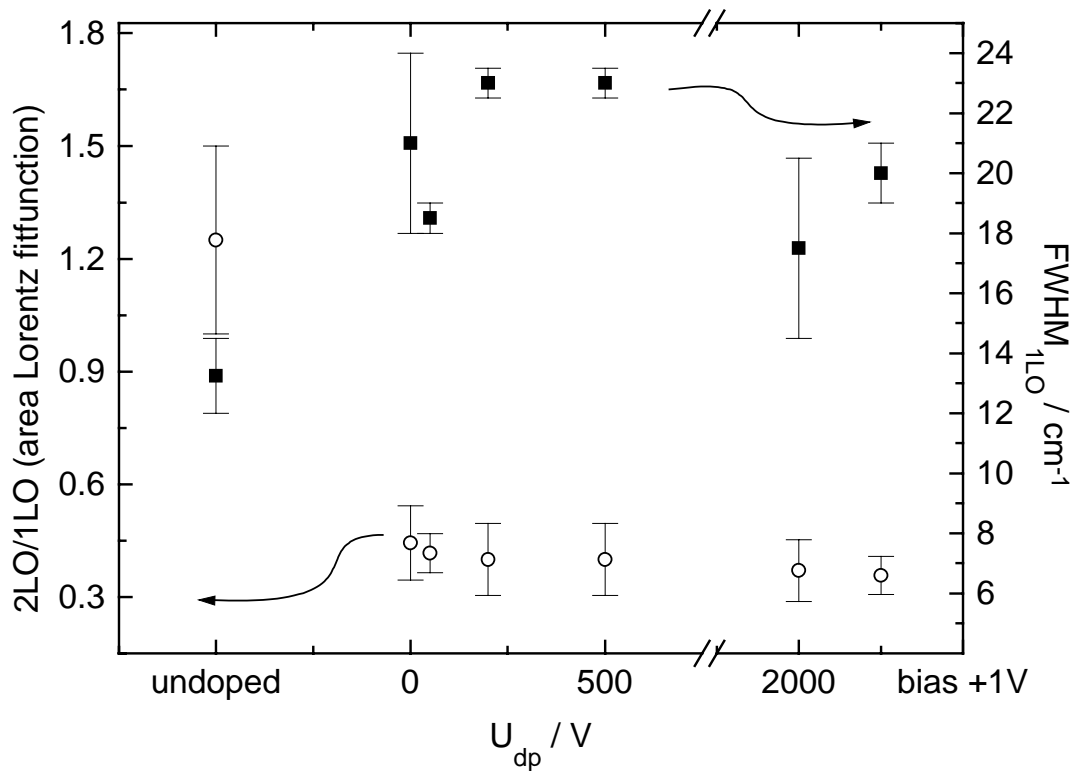
Teilchenstrahl 5 cm-lange Ablenkplatten, an denen eine elektrische Spannung angelegt wurde, installiert. Die Wachstumsexperimente wurden unter weitestgehend gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt. Verschiedene Ablenkspannungen von 50 V bis 2.25 kV wurden benutzt. Der Strom zwischen den Ablenkplatten betrug dabei 0.5 mA bis 1.32 mA. Mit steigender Spannung steigt ebenso der Strom und erreicht schon bei 200 V einen Strom von 1 mA. Ab hier läuft mit weiteren Spannungssteigerung der Strom in die Sättigung. In Abb. 4.3.22 ist diese Strom/Spannungs-Charakteristik angegeben.

Bei diesen Experimenten wurde ein Hauptaugenmerk auf das 2LO/LO-Verhältnis gelegt. Eine Zunahme zugunsten der Intensität der 2LO-Mode als Indikator für eine Qualitätsverbesserung sollte bei angelegter Spannung beobachtet werden, wenn der Stickstoffeinbau in die ZnSe:N-Schicht und die resultierende kompressive Verspannung durch die Ionen verursacht wird.

In Abb. 4.3.23 ist exemplarisch das Ergebnis für eine Ablenkspannung von 2 kV als dreidimensionale Darstellung des Raman-Monitoring wiedergegeben. Bei dieser Ablenkspannung wurde die geringste HWB der ZnSe-LO-Mode in den Proben aus dieser Meßreihe ermittelt. Eine drastische Verbesserung durch diese Modifikation des Experiments konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die 2LO-Streuung der ZnSe-Phononen ist noch immer sehr gering. Das Verhältnis zwischen 2LO- und LO-Streuintensität liegt bei ca. 0.4. Innerhalb der Fehlerbreite dieser Messung stimmt dieser Wert mit denen, die bei den anderen Dotierexperimenten ermittelt wurden, überein. Zusammenfassend werden in Abb. 4.3.24 die 2LO/LO-Verhältnisse und die HWB der ZnSe-1LO-Mode in Abhängigkeit von der Ablenkspannung  $U_{dp}$



**Abb. 4.3.23:** Raman-Monitoring der MBE einer N-dotierten ZnSe-Schicht bei Verwendung einer Ablenkspannung von 2 kV. Die Monitoring- und Wachstumsbedingungen sind dem Wachstum der ZnSe:N / GaAs(100) Probe gleich gewählt. Der Stickstofffluß beträgt 2 sccm.



**Abb. 4.3.24:** 2LO/LO-Verhältnisse und die HWB der ZnSe-1LO-Mode in Abhängigkeit von der Ablenkspannung  $U_{dp}$ .

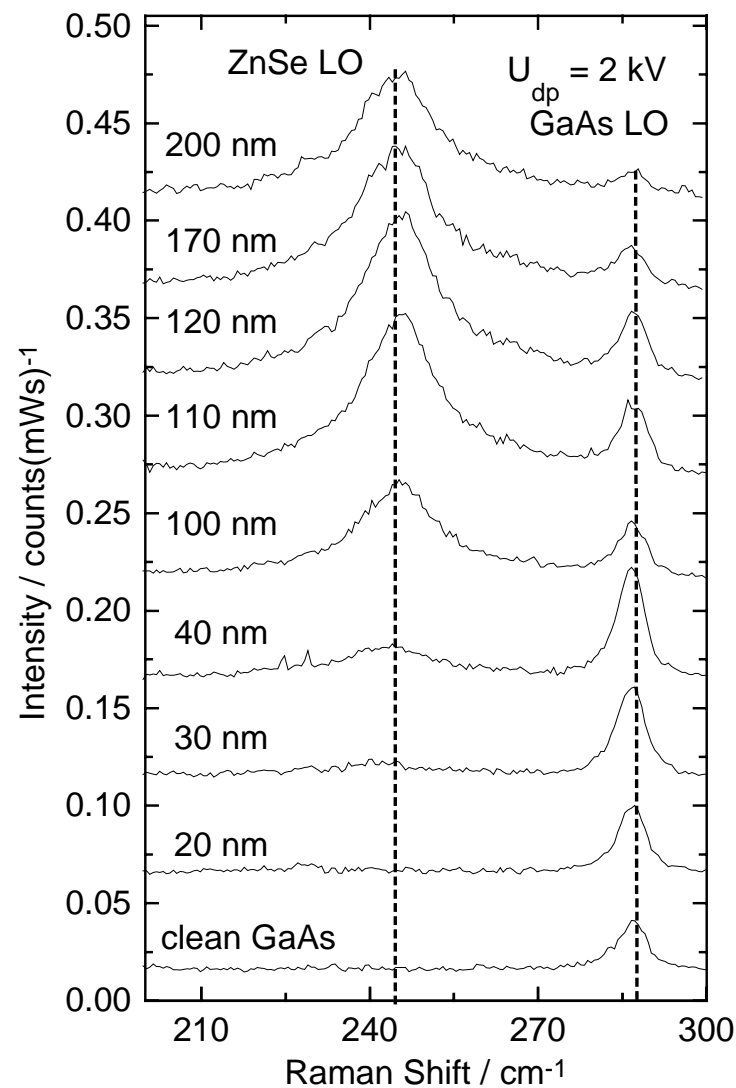
miteinander verglichen. In der gleichen Abbildung werden diese Werte auch von der undotierten ZnSe-Probe und der ZnSe:N-Probe, bei der keine Ablenkspannung ( $U_{dp}=0$ ) benutzt wurde, wiedergegeben. Die hier untersuchte undotierte Probe hingegen weist ein 2LO/LO-Verhältnis von ca. 1.25 auf. Auch bei der Herstellung der ZnSe:N-Schicht ohne Verwendung einer Ablenkspannung kann ein größeres Verhältnis (0.44) ermittelt werden. So wird durch die Ablenkung der geladenen Teilchen aus der Plasmaquelle die Qualität der ZnSe:N sogar geringfügig verschlechtert. Ein spezifischer Einfluß auf das 2LO/LO-Verhältnisse und die HWB der ZnSe-1LO-Mode in Abhängigkeit von der Ablenkspannung kann nicht festgestellt werden.

Bei der Anlegung einer Spannung von 2 kV konnte nur beobachtet werden, daß die Untergrundlumineszenz in den Raman-Spektren geringfügig unterdrückt werden konnte und eine geringfügige Verbesserung der HWB der ZnSe-LO-Phononmode auf  $(17.5 \pm 3) cm^{-1}$  erreicht wurde. Ionen als Ursache für die geringe Schichtqualität der ZnSe-Schicht bei N-Dotierung kann daher für die hier verwendete Geometrie der Ablenkplatten und den Ablenkspannungen zwischen 50 V bis 2.25 kV weitestgehend ausgeschlossen werden. Es sollte dabei aber nicht ignoriert werden, daß eine andere Geometrie und Anordnung der Ablenkplatten zu einem besseren Ergebnis führen könnte, denn andere Arbeitsgruppen [mol94b,cho96] haben dargelegt, daß unter Verwendung von magnetischen Felder zur Ablenkung der geladenen

Stickstoffteilchen aus ECR- und rf-Plasmaquellen, optische und elektrische Eigenschaften von Halbleiterschichten verbessert werden können.

Abschließend wird erörtert, inwieweit das Verhalten der ZnSe-LO-Mode und GaAs-LO-Mode durch die Ablenkung der geladenen Teilchen für verschiedene Schichtdicken zu den bisher gefundenen Ergebnissen vergleichbar ist. In Abb. 4.3.25 sind einzelne Spektren des Raman-Monitoring aus Abb. 4.3.23 wiedergegeben. Die gesamte Schicht ist ca. 450 nm dick, jedoch werden Frequenzverschiebungen der Moden nur bis zu Schichtdicken von ca. 200 nm beobachtet. Für Schichtdicken  $\geq 200$  nm liegt die ZnSe-LO-Mode bei ungefähr  $244.8 \text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Linie auf der linken Seite der Abbildung). Für dünne Schichten der Proben (ca. 40 nm), wenn die ZnSe-LO-Mode gerade sichtbar ist, liegt die Phononfrequenz nur marginal niedriger als  $244.8 \text{ cm}^{-1}$ . Erst ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm deutet sich bei der ZnSe-LO-Mode wieder der typische Anstieg zu höheren Frequenzen mit zunehmender Schichtdicke an (fünftes und sechstes Spektrum von unten). Der Frequenzverlauf dieser Mode ähnelt vielmehr der Schichtdickenabhängigkeit der zuvor diskutierten undotierten Probe. Die HWB nimmt mit dicker werdender Schicht sogar geringfügig zu; die Struktur ist aber schmaler als bei der ZnSe:N-Probe, die ohne Ablenkungsspannung hergestellt wurde.

Auch die GaAs-LO-Mode zeigt gegenüber dieser Probe ein leicht modifiziertes Verhalten. Die entsprechende Modenverschiebung mit zunehmender Schichtdicke ist sehr gering, wobei zunächst eine Verschiebung von ca.  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen stattfindet und danach wieder ein Ansteigen beobachtet werden kann. Diese Tendenz der Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen ist innerhalb der ersten 150 nm festzustellen. Die Frequenzabnahme ist auch hier vergleichbar mit dem Verhalten einer undotierten ZnSe-Probe. Eine Relaxation der Schicht für größere Schichtdicken ( $\geq 170$  nm) ist daran zu erkennen, daß sowohl die ZnSe-LO- als auch die GaAs-LO-Mode wieder zur ursprünglichen Frequenzposition zurückkehren. D.h. daß durch die angelegte Spannung anscheinend genügend N-Ionen abgelenkt werden, so daß das GaAs-Substrat nicht mehr durch diese Ionen geschädigt wird. Atomare N-Radikale scheinen das Substrat somit mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit zu beschädigen. Zumindest scheint so die Substratqualität durch das Ablenken der geladenen Teilchen verbessert worden zu sein, wodurch die ZnSe:N-Schicht selber epitaktisch aufwachsen kann und eine Relaxation der Schicht wieder zwischen 120 nm und 170 nm beobachtet werden kann. Die ZnSe-Schicht ist weiterhin durch den atomaren, reaktiven Stickstoff strukturell von minderer Qualität. Eine intensive, ausgeprägte Streuung der ZnSe-2LO-Mode, wie sie bei undotierten ZnSe-Schichten beobachtet wird, konnte mit dem Ablenken der geladenen Stickstoffradikale nicht erreicht werden.



**Abb. 4.3.25:** Einzelspektren bei unterschiedlichen Schichtdicken aus Abb. 4.3.23 aufgenommen während des Wachstums. Durch die Ablenkspannung von 2 kV erreichen weniger Ionen die Probe. Dies hat einen direkten Einfluß auf die Frequenzposition der ZnSe-LO- und GaAs-LO-Mode.

## 4.4 Monitoring des Wachstums von Gruppe-III-Nitriden

Neben den II-VI-Halbleitern existieren noch die Gruppe-III-Nitride als breitbandige Halbleitermaterialien, die alternativ für die Herstellung von LEDs und LDs im blauen Spektralbereich Verwendung finden. Dabei handelt es sich um Halbleiter wie GaN, InN und  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ . In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß diese Materialien für die Herstellung von LDs sehr erfolgversprechend sind, und Produkte dieser Art wurden erst kürzlich auf dem Markt eingeführt [nic99]. Bemerkenswert ist jedoch, daß Halbleiterbauelemente aus Gruppe-III-Nitriden vorwiegend auf Saphir-Substraten hergestellt werden und somit eine komplizierte Strukturierung der Bauelemente, die keine beidseitige Kontaktierung zuläßt, verwendet werden muß. Wünschenswert wäre, das Wachstum von Gruppe-III-Nitriden auf konventionellen Substraten wie GaAs oder Si zu verbessern, damit hergebrachte Chiptechnologie verwendet werden kann. Das MBE-Wachstum von Gruppe-III-Halbleitern auf kubischen Substraten wie GaAs und Si ist jedoch noch nicht vollständig verstanden.

In diesem Kapitel der Arbeit wird auf das MBE-Wachstum von Gruppe-III-Nitriden auf GaAs(100)- und Si(111)-Oberflächen eingegangen. Zunächst wird dabei die Nitridierung von GaAs-Oberflächen untersucht. Mittels der rf-Plasmaquelle wird atomarer Stickstoff dazu verwendet, As aus dem GaAs bei Temperaturen  $T \geq 600^\circ\text{C}$  direkt mit dem Stickstoff zu substituieren. Bei allen Untersuchungen werden wieder *online*- und *in situ*-Raman-Spektren aufgezeichnet. Kristallbildung und Verspannungsänderungen im Kristall werden anhand dieser Spektren ausgewertet. Auf eine ungewöhnliche As-Clusterbildung während dieses Nitridierungsprozesses wird genauer eingegangen.

Anschließend werden die eigentlichen Wachstumsprozesse von GaN auf GaAs(100)- und Si(111)-Substraten beschrieben. Das Raman-Monitoring gibt dabei einen Aufschluß über die strukturellen Eigenschaften der GaN-Schicht beim Wachstum auf diesen Substraten [zah97]. Insbesondere wurde untersucht, inwieweit die kristalline Phase der Schicht vom Interface beeinflußt wird. Auch hier werden wieder Verspannungen von Schicht und Substrat in Betracht gezogen. Dazu werden detaillierte schichtdickenabhängige Auswertungen der Phononmoden durchgeführt. In diesem Zusammenhang stellte sich wieder die Frage, ob – ähnlich wie bei den ZnSe:N-Experimenten – die Verwendung von atomarem Stickstoff auch zu einer Substratmodifikation führt.

### 4.4.1 Nitridierung

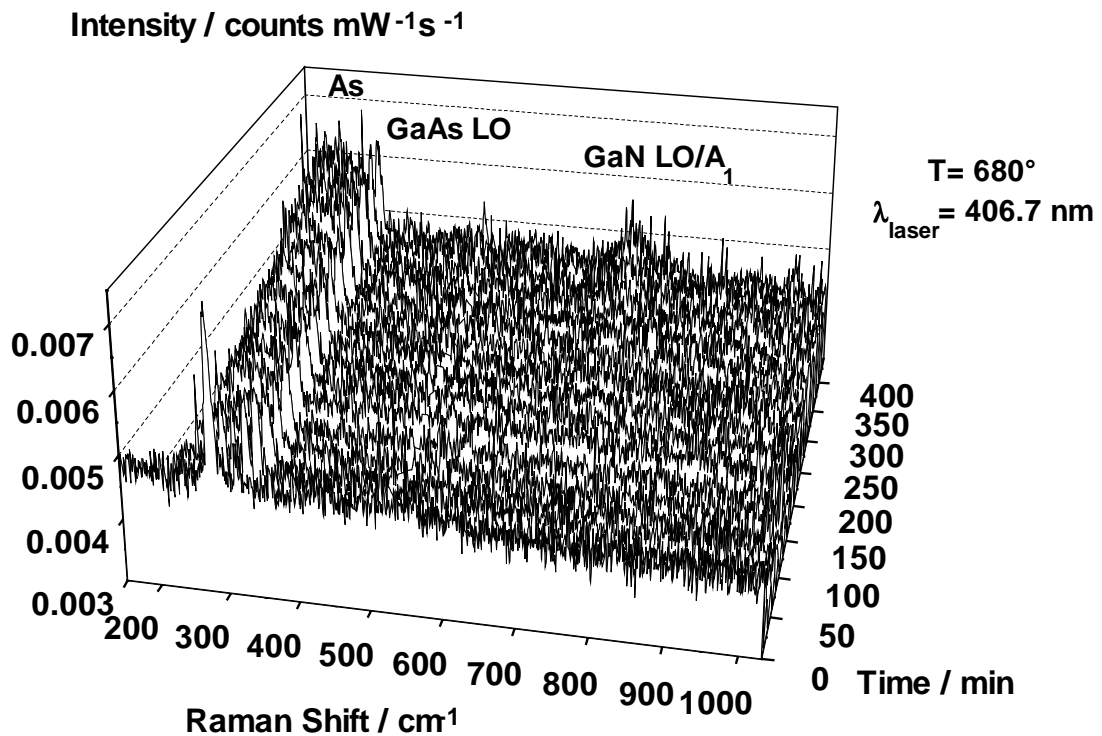
Voranegehend wurde schon gezeigt, daß die Verwendung von Stickstoffplasma während der MBE von ZnSe:N-Schichten auch einen starken Einfluß auf die GaAs(100)-Substrate hat. Die Modifikation der Substrate wurde auf den ungeordneten Einbau von Stickstoff in GaAs zurückgeführt. Bei wesentlich höheren Temperaturen ( $> 600^\circ\text{C}$ ) als bei der ZnSe:N-Epitaxie kann daher erwartet werden, daß die N-Atome die As-Atome im GaAs völlig substituieren und mit dem verbleibenden Ga eine GaN-Schicht bilden können, da typische Wachstumstemperaturen für GaN-MBE zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  (z.B. [str91, yan96]) liegen.

Es ist dabei von Interesse, wie ausgeprägt solch ein GaN-Wachstum durch reine Nitridierung verläuft und ob wirklich eine kristalline Schicht entsteht. Zur Untersuchung wurde wieder das Raman-Monitoring verwendet. Zu diesem Zweck wurde ein GaAs-Wafer nach Desorption der As-Schutzbedeckung unter UHV-Bedingungen auf die typische Wachstumstemperatur des GaN gebracht und anschließend atomarer Stickstoff aus der Plasmaquelle mehrere Stunden angeboten. Vergleichsweise wurden in weiteren Experimenten GaAs-Wafer auf die gleiche Art bei entsprechender Temperatur über den gleichen Zeitraum erhitzt, ohne jedoch das Plasma anzubieten. Anhand dessen kann ein direkter Vergleich zur Nitridierung von GaAs angestellt werden. Die Ergebnisse können sodann für ein konventionelles MBE-GaN-Wachstum in Betracht gezogen werden.

#### 4.4.1.1 Durchführung / Ergebnisse

In Abb. 4.4.1 werden die fortlaufend aufgezeichneten Raman-Spektren der Nitridierung einer GaAs(100)-Oberfläche bei  $680^\circ\text{C}$  wiedergegeben. Hierzu wurde die Plasmaquelle mit 350 W und einem  $\text{N}_2$ -Fluß von 2.5 sccm betrieben. Als Anregungswellenlänge des Laserlichtes für das Raman-Monitoring wurde die 406.7 nm-Linie des  $\text{Kr}^+$ -Lasers verwendet. Gemäß einer Abschätzung der GaN-Bandlücke für  $T = 680^\circ\text{C}$  aus unterschiedlichen empirischen Daten der Temperaturabhängigkeit [mor94, S. 1378; ort98, S. 22+47, ram94] liegt die gewählte Anregungsenergie (3.05 eV) zwischen der fundamentalen Bandlücke der kubischen und hexagonalen GaN-Phase. Zuverlässige empirische Daten über die Temperaturabhängigkeit der GaN-Bandlücke stehen jedoch zur Zeit nur für niedrige Temperaturbereiche ( $< 400^\circ\text{C}$ ) zur Verfügung (insbesondere für kubisches GaN) [ort98, S. 22+47], so daß eine Extrapolation der Bandlücke für höhere Temperaturen stark fehlerbehaftet sein kann. Als Folge der hohen Proben temperatur ist das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren in Abb. 4.4.1 schlecht. Auch die Streuung an der GaAs-LO-Mode ( $279.1\text{ cm}^{-1}$ ) ist wegen der Temperaturabhängigkeit der  $E_1$ -Bandlücke nicht mehr resonant. Demgemäß ist bei  $680^\circ\text{C}$  die Streuintensität der GaAs-LO-Mode gegenüber der Streuung bei RT stark reduziert. Dies wird insbesondere an der Intensitätsabnahme der Mode zwischen dem vorderen Spektrum und den nachfolgenden Spektren in Abb. 4.4.1 deutlich. Hier wird die Probe gerade nach dem As-





**Abb. 4.4.1:** Nitridierung von GaAs(100) bei 680°C durch das Stickstoffplasma (350W, N<sub>2</sub>-Fluß 2.5 sccm).

Decapping auf ihre endgültige Proben temperatur aufgeheizt. Auch andere Moden, die im Laufe der Nitridierung um 200 cm<sup>-1</sup> und 700 cm<sup>-1</sup> entstehen, weisen ebenfalls kein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis auf. Diese zusätzliche Raman-Moden entstehen erst durch eine längere Nitridierung (≥ 4h). Die Reaktion mit dem atomaren Stickstoff verändert die Struktur des GaAs nur langsam durch Bildung von GaN-Kristalliten und/oder durch strukturelle Störungen des Kristallgitters (z.B. durch einen Einbau von amorphen As). Das geringe Signal-Rausch-Verhältnis wird daher auch auf das geringe Streuvolumen der entsprechenden Kristalle und Störungen zurückgeführt. Nichtsdestotrotz können aus diesem Experiment wichtige Eigenschaften der Nitridierung von GaAs abgeleitet werden.

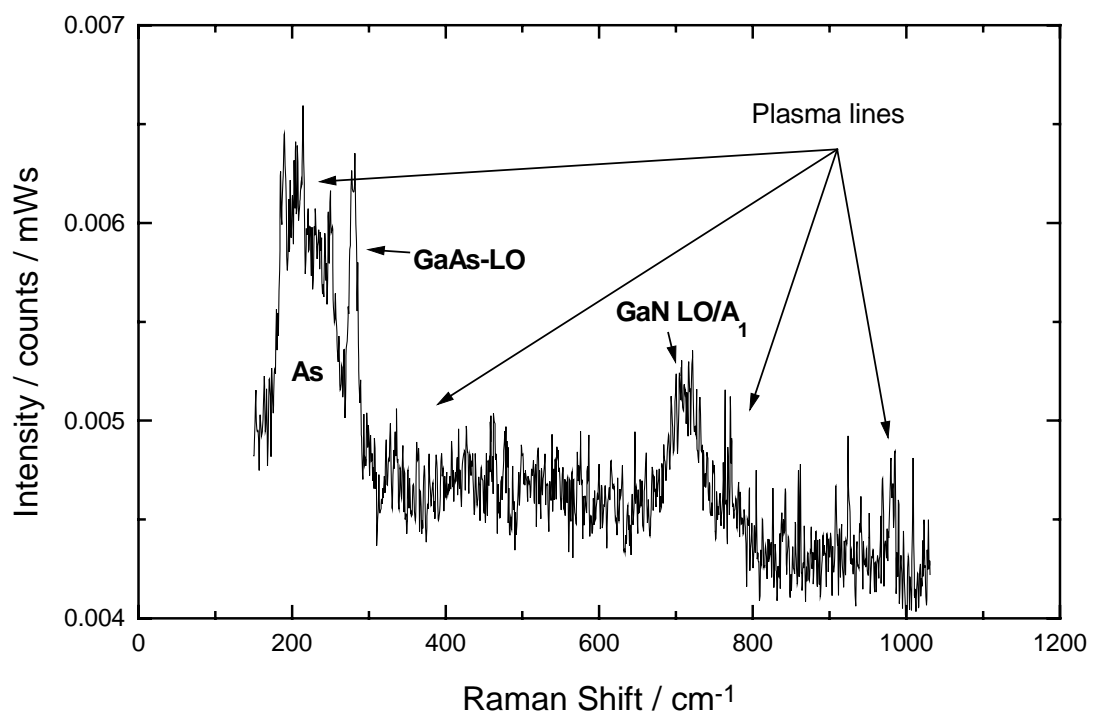
#### 4.4.1.2 Diskussion

Für eine genauere Analyse ist in Abb. 4.4.2 ein einzelnes Spektrum nach mehrstündiger Nitridierung aus der Abb. 4.4.1 herausgegriffen worden. Wie schon beschrieben, treten neben der GaAs-LO-Mode (279.1 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum zwei zusätzliche, breite Strukturen auf – ein intensiver Peak um 200 cm<sup>-1</sup> und eine schwächere Struktur bei 700 cm<sup>-1</sup>. Letzterer von beiden kann – wie im folgenden zu sehen sein wird – den Schwingungsmoden von GaN-Kristalliten zugeordnet werden. Die Mode bei 200 cm<sup>-1</sup> wurde bei reinen GaN-Schichten und -Kristallen

noch nicht beobachtet [z.B. sie95]. Die schmalen und intensitätsschwachen Peaks (indiziert durch Pfeile) können Plasmalinien hervorgerufen durch optische Übergänge im N-Plasma zugeordnet werden.

Wie in Kap. 2.2 angegeben findet man in RT-Raman-Spektren bei  $735\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $740\text{ cm}^{-1}$  die typischen Moden des hexagonalen bzw. kubischen GaN ( $A_1(\text{LO})$  bzw. LO) [sie95]. Aufgrund der hohen Proben temperatur wird ein Modenshift zu kleineren Wellenzahlen erwartet. Damit lässt sich bezüglich der beobachteten Mode bei  $700\text{ cm}^{-1}$  ein Temperaturshift für  $A_1(\text{LO})$  bzw. LO zwischen  $-6\text{ cm}^{-1}/100\text{ K}$  und  $-5\text{ cm}^{-1}/100\text{ K}$  ableiten. Eine genaue Zuordnung zu einer der beiden kristallinen Phasen ist allerdings wegen der Breite der Mode und dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich.

Auch andere Experimentatoren [ban97,poz98] haben in ähnlichen Nitridierungsversuchen an GaAs Moden bei  $740\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $750\text{ cm}^{-1}$  mit HWB von  $20\text{ cm}^{-1}$  bis  $280\text{ cm}^{-1}$  in Raman-Spektren beobachtet und dies auf eine Koexistenz der kubischen Phasen von GaN und GaAs zurückgeführt [poz98]. Ein Vergleich mit diesen Experimenten ist nur bedingt gestattet, da in einem Fall die Nitridierung durch reaktives RF-Sputtern von GaAs in Anwesenheit eines Argon- und Stickstoffplasmas erzeugt wurde [ban97]. In dem anderen Fall [poz98] wurde



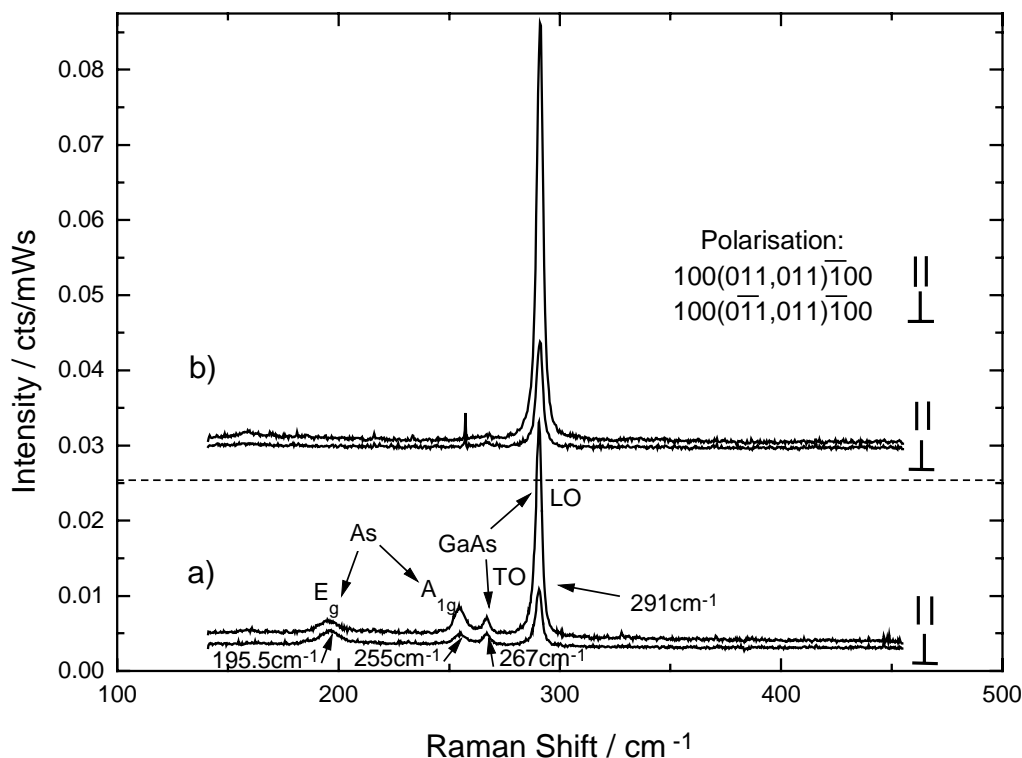
**Abb. 4.4.2:** Spektrum nach längerer Nitridierung eines GaAs-Wafers entnommen aus dem online-Monitoring in Abb. 4.4.1. Die Mode bei  $700\text{ cm}^{-1}$  ist ein Indiz der GaN-Kristallbildung. Weiterhin auffällig ist die breite Mode um  $200\text{ cm}^{-1}$ , die beim online-Monitoring des GaN-Wachstums auf GaAs(100) nicht beobachtet wurde.

zwar Stickstoffplasma-unterstützte MBE verwendet, aber auch zusätzlich As angeboten, so daß eine As-reiche Bedingung an der GaAs-Oberfläche entstand. In beiden Fällen waren die Substrattemperaturen niedriger als in der hier durchgeführten Nitridierung. Zudem wurden die Raman-Spektren nach der Nitridierung bei RT aufgezeichnet.

Vorwegnehmend kann gesagt werden, das beim Monitoring des absichtlichen GaN-MBE-Wachstums unter gleichzeitigem Angebot von Stickstoffplasma und Ga in Raman-Spektren bei hohen Wachstumstemperaturen ( $> 600^\circ\text{C}$ ) ebenfalls Moden im Bereich von  $700\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden können (siehe folgenden Abschnitt). Infolgedessen ist davon auszugehen, daß bei der Nitridierung des GaAs alleine durch das Angebot von Stickstoffplasma GaN-Kristallite erzeugt werden. Die Voraussetzungen zur Anregung für die Raman-Spektren (Anregungsenergie oberhalb der Bandlücke der kubischen GaN-Phase aber noch unterhalb der hexagonalen Phase) ließe aufgrund von Resonanzbedingungen den Schluß zu, daß es sich hierbei um die Anregung von kubischen GaN-Kristallen handelt. Die Existenz von kubischen GaN-Kristallen in nitridiertem GaAs nach längerer Stickstoff-Nitridierung ( $t \geq 100\text{s}$ ) wird jedoch von Kikuchi *et al.* [kik94] experimentell ausgeschlossen. Es muß daher in Erwägung gezogen werden, daß die nitridierte Schicht aus amorphem GaN besteht. Wie schon bei ZnSe:N mittels temperaturinduzierten Raman-Resonanzmessungen gezeigt werden konnte (Kap. 4.5.2), verfügen stark gestörte Kristalle über kein ausgeprägtes Resonanzmaximum, sondern besitzen über einen weiten Temperaturbereich eine nahezu gleichbleibende Raman-Streuintensität.

Eine Mode bei  $476\text{ cm}^{-1}$  (respektive hier wegen der hohen Proben temperatur zu kleineren Wellenzahlen verschoben) wie sie von J. Bandet *et al.* [ban97] in amorphen  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ -Schichten für geringe N-Konzentrationen ( $x < 0.26$ ) beobachtet und einer lokalisierten Mode des Stickstoffs (Ga–N Dehnungsschwingung) zugeordnet wurde, konnte hier nicht eindeutig identifiziert werden. Bandets Experimente wurden bei einer Temperatur von 423 K mittels reaktiven RF-Sputtern durchgeführt, so daß dort nur eine geringe Substitution der As-Atome durch eine direkte Reaktion mit dem atomaren Stickstoff erzielt wurde. Hier hingegen wurde eine höhere Temperatur benutzt, die schon oberhalb der Degradationstemperatur von GaAs [thu65] liegt. Freiwerdende As-Gitterplätze können daher leichter mit N gefüllt werden und die N-Konzentration ist daher erwartungsgemäß hoch ( $x > 0.26$ ). Ebenso konnten Bandet *et al.* für große N-Konzentrationen die Mode bei  $476\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr beobachten.

Aufgrund dieser GaAs-Degradation und des damit freiwerdenden As kann die zusätzliche Raman-Mode ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) erklärt werden. Die breite Struktur um  $200\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.4.2 hat eine signifikante Ähnlichkeit mit den Raman-Moden des amorphen Arsens, das als Deckschicht für die GaAs-Substrate verwendet wird (vgl. Abb. 4.1.1). Das deutete darauf hin, daß das bei der GaAs-Degradation freiwerdende As amorphe Cluster im GaAs bildet. Gewöhnlich desorbiert amorphes As schon bei Temperaturen über  $400^\circ\text{C}$  vollständig (siehe Kap. 4.1.1, "As-Decapping"). Im Fall der Nitridierung schließen offensichtlich die entstehenden GaN-Kristallite das As ein und unterdrücken damit die As-Desorption erheblich. Dabei ist nicht auszuschließen, daß Ga auch an die Oberfläche segregiert, um dort mit dem



**Abb. 4.4.3:** a) Charakterisierung einer nitridierten Probe bei RT mit einer Anregungswellenlänge von  $647.1\text{ nm}$ . Die gewählte Anregungswellenlänge dient zur resonanten Anregung von As-Kristallen. b) zeigt das entsprechende Spektrum einer GaAs-Referenzprobe, die ebenso für mehrere Stunden unter Stickstoffatmosphäre geheizt wurde ohne das Plasma zu zünden.

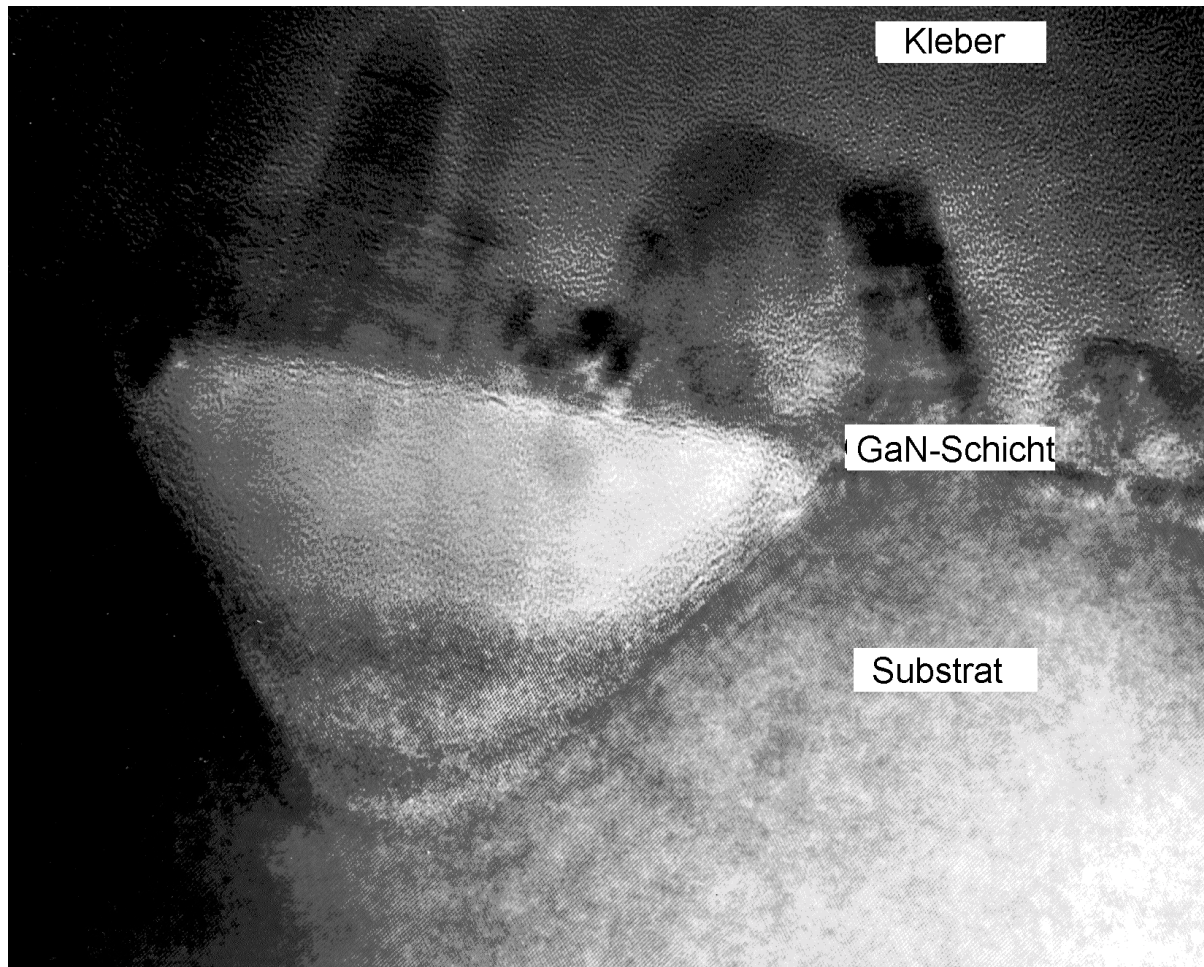
Stickstoff die GaN-Deckschicht zu bilden, die die entstehenden As-Cluster aus tieferliegenden Schichten daran hindert, aus dem Kristall herauszutreten. Die Bildung des freien As in den durch die Nitridierung entstandenen GaN-Schichten wurde von Losurdo *et al.* [los98] mittlerweile auch mittels Ellipsometrie an nitridierten GaAs bestätigt.

Zur eindeutigen Zuordnung des beobachteten Raman-Signals wurden die Proben bei RT mit der  $647.1\text{ nm}$ -Anregungslinie des  $\text{Kr}^+$ -Lasers in  $\mu$ -Raman-Konfiguration charakterisiert.

Die 647.1 nm-Linie wurde speziell gewählt, um die entstandenen As-Cluster resonant anzuregen und die entsprechenden Raman-Moden zu verstärken. Das Streuvolumen der GaN-Kristalle ist zu gering, um ein Signal bei dieser für GaN nicht resonanten Anregung zu detektieren. Dafür sind in den Spektren (Abb. 4.4.3a) deutlich bei  $195.5\text{ cm}^{-1}$  sowie  $255\text{ cm}^{-1}$  die  $E_g$ - bzw.  $A_{1g}$ -Mode des ungeordneten, aber kristallinen As in beiden Streukonfigurationen zu erkennen (vgl. [ren73]  $195\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $257\text{ cm}^{-1}$ ). Die Polarisationsabhängigkeit der  $A_{1g}$ -Mode – schwächere Streuintensität in der  $100(0\bar{1}1,011)\bar{1}00$ -Konfiguration gegenüber der parallelen Konfiguration – ist typisch für kristallines As (siehe Auswahlregeln in [ric76, S. 222]). Hiermit sind die As-Cluster eindeutig nachgewiesen. Zudem muß das bei höheren Temperaturen amorphe As während des Abkühlen auf RT kristallisiert sein.

Aus Abb. 4.4.3a läßt sich ebenfalls deutlich ablesen, daß das GaAs-Substrat nach der Nitridierung eine erhebliche strukturelle Störung besitzt. Die Auswahlregeln für das GaAs der gewählten Polarisationskonfigurationen werden verletzt. Die für die (100)-Oberfläche symmetrieverbotene TO-Mode ist bei  $267\text{ cm}^{-1}$  zu finden und die GaAs-LO-Mode ( $291\text{ cm}^{-1}$ ) wird in der  $100(0\bar{1}1,011)\bar{1}00$ -Konfiguration nicht vollständig unterdrückt. In Abb. 4.4.3b sind zum Vergleich dazu die entsprechenden Spektren einer GaAs-Referenzprobe wiedergegeben. Diese Probe, die ebenso für mehrere Stunden in einer Stickstoffatmosphäre unter gleichen Bedingungen geheizt wurde, aber im Gegensatz keinem Plasma ausgesetzt war, zeigt ebenso strukturelle Störungen. Auch hier ist die GaAs-LO-Mode bei senkrechter Polarisation zu erkennen. Hingegen werden keine  $E_g$ - und  $A_1$ -Moden des As beobachtet. Einschlüsse von As treten hier somit nicht auf. Die symmetrieverbotene GaAs-TO-Mode tritt in den Spektren der Referenzprobe kaum in Erscheinung. Der Vergleich mit der Referenzprobe ergibt somit, daß die strukturellen Störungen des GaAs bei der Nitridierung im Wesentlichen durch die As-Cluster und weniger durch die hohe Proben temperatur verursacht wurde.

TEM-Aufnahmen der nitridierten Proben bestätigen die aus der Raman-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse. Abb. 4.4.4 zeigt einen Querschnitt durch eine nitridierte Probe in 1 160 000-facher Vergrößerung. Auf der Aufnahme ist in der unteren Hälfte das GaAs-Substrat zu sehen, darüber befindet sich eine circa 10 nm dicke Schicht mit säulenförmig gewachsenen GaN-Kristallen. Über der Schicht und zwischen den Säulen ist ein Kleber, der zur Probenpräparation für TEM auf die Oberfläche aufgebracht wurde. Weiterhin ist zur linken Seite des Bildes ein helles Dreieck zwischen Substrat und GaN-Schicht zu erkennen. Dies sind pyramidenförmige Bereiche, die überall auf der Probe im oberflächennahen Bereich gefunden werden konnten. Es ist anzunehmen, daß von diesen Stellen die Galliumatome an die Oberfläche diffundiert sind, um dort mit dem radikalen Stickstoff zu reagieren. Dadurch ist der GaAs-Kristall im oberflächennahen Bereich zerstört, was das Auftreten der GaAs-TO-Mode in den Raman-Spektren erklärt. Die As-Cluster können sich sodann in diesen Pyramiden ansammeln. Die TEM-Aufnahme hat keine hinreichende Auflösung, um die



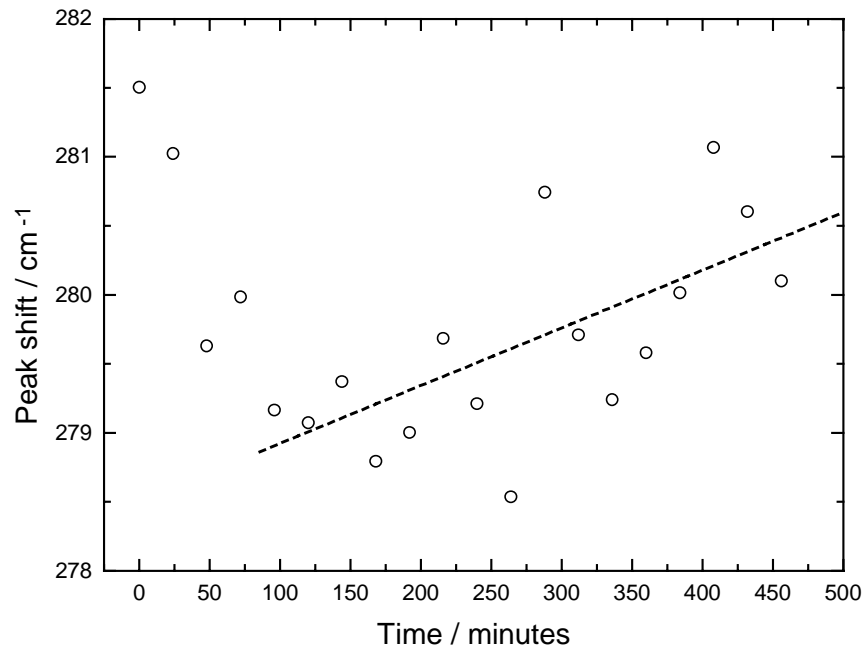
**Abb. 4.4.4:** TEM-Aufnahme eines Querschnitts eines GaAs(100)-Substrates nach der Nitridierung.

verschiedenen Bereiche und Schichten exakt chemisch zu analysieren. Ob nun eine chemische Durchmischung oder einzelne reine kristalline Phasen vorliegen, läßt sich hier nicht eindeutig klären.

Schon beim Wachstum von ZnSe:N-Schichten in Kapitel 4.5.2 wurde darauf hingewiesen, daß der N-Plasma-Prozeß auch das GaAs-Substrat verändert. Der Einbau von Stickstoff in das GaAs zu Beginn der Epitaxie konnte anhand der Verschiebung der GaAs-LO-Phononfrequenz zu höheren Wellenzahlen festgestellt und als Anstieg der Verspannung im GaAs-Substrat interpretiert werden. Hier bei der Nitridierung des GaAs kann alleine der Einfluß des Stickstoffs untersucht werden, ohne die zusätzliche Schicht des ZnSe berücksichtigen zu müssen. In Abb. 4.4.5 wird der Phononshift der GaAs-LO-Mode während der Nitridierung dargestellt. Hierbei wurden die Werte aus allen Spektren von Abb. 4.4.1 ermittelt, unter Verwendung einer Lorentz-Funktion und eines Untergrundes zur Anpassung an die Meßdaten mittels einer Fitroutine zur Minimierung des Fehlerquadrates. Deutlich ist zu Beginn in den ersten 80 Minuten eine Abnahme der Wellenzahl der GaAs-Mode von  $281.5\text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $279\text{ cm}^{-1}$  festzustellen. In diesem Zeitraum wurde die Probe von der As-Decapping-

Temperatur auf eine höhere Temperatur erhitzt. Nach ca. 80 Minuten ist die endgültige Temperatur von 680°C erreicht. Das Zünden des Stickstoffplasmas, das auch zu einer zusätzlichen Erwärmung der Probe führt, erfolgte ebenfalls in den ersten 80 Minuten. Durch die elektronische Temperaturregelung des Probenhalters wird die Probe danach für weitere 350 Minuten stabil bei 680°C gehalten. Während der Fortsetzung des Experiments ist zu erkennen, daß die GaAs-LO-Mode wieder zu größeren Wellenzahlen schiebt. Dieser Shift entspricht in linearer Näherung  $+0.4 \text{ cm}^{-1}/100 \text{ min}$ , so daß nach 450 Minuten Gesamtdauer die LO-Mode bei ca.  $280.5 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Aufgrund des kleineren Gitterabstandes von Ga-N im Vergleich zur Gitterkonstanten von GaAs muß die Bildung der GaN-Kristalle einen kompressiven Streß auf das GaAs-Gitter in den oberen Atomlagen ausüben. Dieser Streß erhöht die Frequenz der GaAs-LO-Mode. Aus dieser Frequenzverschiebung ergibt sich eine Volumenveränderung des GaAs von 0.6% unter einem Druck von ungefähr 9 GPa, wenn man als Berechnungsgrundlage die Daten und den Grüneisen-Parameter nach F. Cerdeira *et al.* [cer72] verwendet. Im Gegensatz zum Verhalten des GaAs-Substrates bei der N-Dotierung von ZnSe, wo die GaAs-LO-Mode zwar auch zu Beginn der Epitaxie zu höheren Wellenzahlen verschiebt, sich jedoch nach wenigen Minuten die Verspannung nicht weiter ändert, nimmt die Verspannung hier bei der Nitridierung stetig zu. Dementsprechend ist die GaN-Bildung durch die Nitridierung nach 350 Minuten bei 680°C noch nicht vollständig abgeschlossen. Zudem läuft die Frequenzänderung bei der Nitridierung des GaAs-Wafers langsamer ab, als bei der vergleichbaren ZnSe:N-MBE. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, daß die erwähnten As-Cluster im GaAs-Substrat bei der MBE des dotierten ZnSe aufgrund der geringeren Prozeßtemperatur (260°C) nicht auftreten. Da As einen ungefähr zweimal so großen Atomradius wie Stickstoff besitzt [sar80], ist davon auszugehen, daß die As-Cluster in dem GaAs eine geringere Volumenveränderung verursachen als der eingebaute Stickstoff im entsprechenden Substrat. Diese geringere Volumenänderung führt zwangsläufig zu einem geringeren Streß im GaAs als durch N-Einbau. Bei der ZnSe:N-MBE wird das GaAs-Substrat mit radikalen N-Atome und N-Ionen durchsetzt ohne As-Cluster zu bilden und es baut sich dadurch schnell eine große Verspannung auf. Hingegen scheint die As-Clusterbildung im GaAs bei der reinen Nitridierung konkurrierend zu diesem Stickstoffeinbau aufzutreten.

Ein Kontrollexperiment ( $\lambda = 406.7 \text{ nm}$ ), bei dem GaAs ebenso über einen vergleichbaren Zeitraum einer Temperatur von 680°C ausgesetzt wurde, jedoch das Plasma nicht aktiviert wurde, zeigt, daß das schwache Signal der GaAs-LO-Mode zwischen den Werten  $277.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $281 \text{ cm}^{-1}$  stochastisch variiert (nicht abgebildet). Aufgrund der starken Streuung dieser Werte läßt sich keine stetige Verschiebung der LO-Modenfrequenz ablesen. Eine drastische Änderung/Degradation wie bei der Nitridierung tritt an der GaAs-Oberfläche im Bereich von ca. 9 nm (adäquat der Informationstiefe des entsprechenden Laserlichtes) nicht auf – trotz thermischer Belastung.



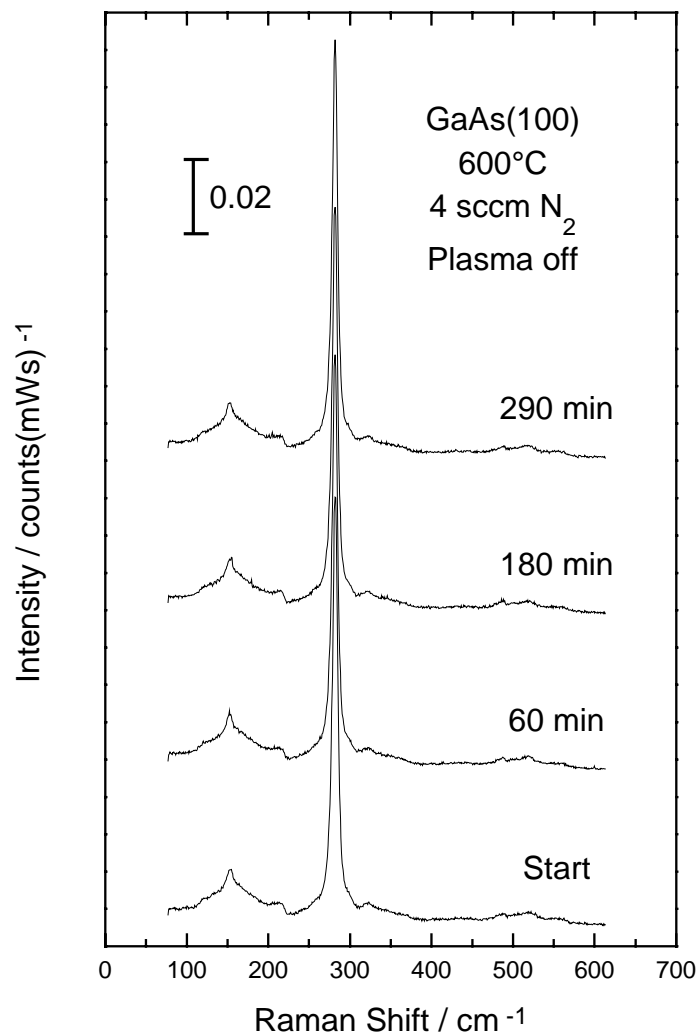
**Abb. 4.4.5:** Frequenzverschiebung der GaAs-LO-Mode während der Nitridierung eines GaAs(100)-Substrates bei 680°C. Die gestrichelte Linie gibt eine lineare Regression durch die Punkte ( $t > 80$  min) wieder, nachdem die endgültige Nitridierungstemperatur erreicht wurde.

Vergleichsweise zeigen Experimente, die mit der 514.5 nm-Linie durchgeführt wurden, sowohl bei der Nitridierung des GaAs als auch bei dem Kontrollexperiment ohne gezündetes Plasma keine Verschiebung der GaAs-LO-Mode zu höheren Wellenzahlen. Da man mit dieser Anregungswellenlänge eine Informationstiefe von ungefähr 100 nm erzielt, ist davon auszugehen, daß das GaAs-Bulkmaterial nicht beschädigt wird und die GaN-Kristalle sowie die daraus resultierende Verspannung nur im oberflächennahen Bereich von 9 nm Dicke stattfindet.

Das Kontrollexperiment, bei dem ein decappter GaAs(100)-Wafer bei einem Fluß von 4 sccm inerten Stickstoffes in der MBE-Kammer auf 600°C geheizt wurde (vgl. Referenzprobe in Abb. 4.4.3b), wurde ebenso mit der  $\text{Ar}^+$ -Laserlinie (514.5 nm) *online* aufgezeichnet und ist in Abb. 4.4.6 wiedergegeben. Die Anregungswellenlänge wurde absichtlich so gewählt, um eine resonante Streuung für das As zu erreichen. Deutlich erkennt man hier die GaAs-LO-Mode. Eine TO-Mode wird nicht beobachtet, was der erwarteten Auswahlregel für (100)-Oberflächen entspricht. Im Bereich zwischen  $100\text{ cm}^{-1}$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  kann eine breite Bande detektiert werden. Das Maximum der Bande liegt ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  niedriger als die entsprechende Struktur des amorphen As. Sowohl Intensität wie Linienform und Frequenzposition dieser Struktur bleiben auch bei 300-minütigen Heizen unverändert. In dem besagten Frequenzbereich findet man eine Zahl von akustischen und optischen Moden wie



z.B. die (TO-TA)-Mode, die bekanntlich der Streuung zweiter Ordnung des GaAs zugeordnet werden [LB82b]. Ein Indiz, das auf amorphes As bzw. auf entsprechende Cluster hinweisen könnte, wurde nicht gefunden. Die Spektren sind ansonsten sehr glatt. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist sehr gut. Das deutet daraufhin, daß trotz der hohen Temperatur die Oberfläche weitestgehend intakt bleibt und keine raue Oberfläche entsteht, die zur starken diffusen



**Abb. 4.4.6:** Behandlung einer GaAs(100)-Oberfläche bei 600°C und einem Stickstofffluß von 4 sccm ohne gezündetes Plasma ( $\lambda_{\text{laser}} = 514.4 \text{ nm}$ ).

Streuung beitragen würde. Obwohl die Untersuchungen in einem Temperaturbereich stattfanden, in dem GaAs stark degradieren sollte, wird hier kein signifikantes Anzeichen einer Zunahme der Degradation des Substrates festgestellt. Sehr wahrscheinlich wird die Desorption des As durch das inerte  $\text{N}_2$ -Gas, das zusätzlich angeboten wurde, verhindert, so daß das GaAs-Gitter nicht zerstört wird.

### 4.4.2 Schichtwachstum von Gruppe-III-Nitriden

Im Folgenden wird das Wachstum von GaN-Schichten auf GaAs(100)- und Si(111)-Substraten vorgestellt. Das Raman-Monitoring dient wieder zur *online*- und *in situ*-Charakterisierung der Schichten und Substrate diesmal während der Abscheidung von GaN-Schichten mit einer Dicke von einigen 100 nm. Es wird gezeigt, daß die Verwendung unterschiedlicher Substrate sowie unterschiedlicher Startbedingungen des Wachstums (z.B. durch Nitridierung) die Kristallmodifikationen der GaN-Schicht bedingt durch die Substratmorphologie beeinflusst und diese mittels Raman-Monitoring nachgewiesen werden können. Insbesondere werden Schichtverspannungen, die Kristallphasen und die strukturelle Qualität von Schicht und Substrat in Abhängigkeit von der GaN-Schichtdicke untersucht. Brechungsindex und Wachstumsrate der GaN-Schicht werden ebenso bestimmt. Ein Zusammenhang zwischen Substratmorphologie und Wachstumsrate sowie eine Abhängigkeit von der GaN-Schichtdicke wird dabei genauer betrachtet.

#### 4.4.2.1 GaN auf GaAs(100)

##### 4.4.2.1.1 Experimentelle Durchführung

Das Wachstum von GaN-Schichten ist ebenfalls in der unter Kapitel 3.2 beschriebenen MBE-Kammer durchgeführt worden. Zu Beginn der Experimente herrschte in jedem Fall ein Basisdruck von  $\sim 1 \times 10^{-10}$  mbar. Für die Schichtherstellung wurde elementares Ga (6N) bei einer Temperatur von 850°C bzw. 880°C aus einer Knudsen-Zelle verdampft. Parallel dazu wurde atomarer Stickstoff über die rf-Plasmaquelle bei einer Mikrowellenleistung von 300 W auf die Probe gerichtet. Durch den Stickstofffluß (ca. 2 sccm) führte dies zu einem gesamten Kammerdruck von ca.  $2 \times 10^{-4}$  mbar während des Wachstums. Als Substrat wurde GaAs(100) mit einer reinen c(4×4)-Oberflächenrekonstruktion nach thermischer Beseitigung der As-Deckschicht benutzt. Das anschließende Wachstum der GaN-Schichten fand bei einer Substrattemperatur von ca. 600°C statt. Dabei wurden unterschiedliche Anfangsphasen des Wachstums für die Proben gewählt. Probe A wurde direkt zu Beginn atomarer Stickstoff aus der Plasmaquelle zugeführt und erst nach ca. 6 min wurde die Ga-Quelle geöffnet. Die hiermit erzielte Nitridierung wurde bewußt kurz durchgeführt, um eine Zerstörung der GaAs-Oberfläche sowie eine As-Clusterbildung zu vermeiden bzw. minimal zu halten. Die Nitridierung ist jedoch lang genug, um als Ausgangspunkt für hexagonale GaN-Schichten zu dienen. Nach Kikuchi *et al.* werden unter vergleichbaren MBE-Bedingungen für eine

Nitridierung  $t > 100$  s ausschließlich wurzitische Schichten auf GaAs(100) gewachsen. Nur für eine kürzere Dauer der Nitridierung wird die kubische Phase des GaN beim anschließenden Wachstum bevorzugt [kik94]. Zum Vergleich wurde daher bei Probe B zu Beginn gleichzeitig Ga- und Plasmaquelle geöffnet. Zudem wurde dabei direkt im Anschluß an das As-Decapping des GaAs mit dem Wachstum begonnen, ohne abzuwarten bis die endgültige Wachstumstemperatur erreicht wurde. Innerhalb von 10 min wurde dann die Temperatur von  $430^{\circ}\text{C}$  (Decapping) auf die Depositionstemperatur von  $600^{\circ}\text{C}$  erhöht. Bei einer Temperatur von ca.  $350^{\circ}\text{C}$  beginnt die graduelle Degradation des GaAs durch Desorption des As aus dem Bulkkrystall [ban92,ada96,hec85], die rapide mit höheren Temperaturen zunimmt. Damit kann das As leicht durch atomaren Stickstoff auf entsprechenden Gitterplätzen substituiert werden [sug97], so daß ein kubisches Wachstum prinzipiell bevorzugt wird. Weitere Proben (C und D) wurden unter Verwendung eines höheren Ga-Flusses ( $T_{\text{Ga}} = 880^{\circ}\text{C}$ ) hergestellt. Diese Proben wurden nicht nitridiert. Für Probe C wird das Wachstum wie bei Probe A erst gestartet, wenn das GaAs-Substrat die endgültige Wachstumstemperatur erreicht hat. Hingegen wird für Probe D zunächst eine dünne GaN-Schicht bei einer geringeren Temperatur als der anschließende Depositionstemperatur  $T_g$  gewachsen. Wie bei Probe B werden auch hier Ga- und Plasmaquelle gleichzeitig direkt im Anschluß an das Decapping des GaAs-Substrate geöffnet und danach wird die Temperatur innerhalb von 10 min auf  $T_g$  erhöht. Im weiteren wird diese GaN-Schicht als Pufferschicht bezeichnet.

Das Raman-Monitoring wurde mit den  $\text{Kr}^+$ -Laser-Emissionslinien 413.1 nm (3.00 eV) und 406.7 nm (3.05 eV) durchgeführt. Eine resonante Anregung der GaN-Schicht soll damit bei  $600^{\circ}\text{C}$  erzielt werden. Die Resonanzbedingungen aus den Nitridierungsexperimenten zeigen, daß die Photonenergien etwas oberhalb der Bandlücke des  $\beta$ -GaN aber noch unterhalb der des  $\alpha$ -GaN liegen.

Die Laseranregungsleistung liegt hier zwischen 30 mW und 100 mW bei einem Fokusbereich von ca. 100  $\mu\text{m}$ . Diese Leistung ist höher gewählt worden als bei den Experimenten des ZnSe-Wachstums, um eine hinreichend große Streuintensität des GaN zu erzielen. Aus dem gleichen Grund wurde auch auf die polarisationsabhängige Analyse des Streulichts verzichtet sowie der Eintrittsspalt des Monochromators auf 150  $\mu\text{m}$  geöffnet (spektrale Auflösung  $\sim 5.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Trotz der hohen eingestrahnten Leistung konnte unabhängig von der Anregungsenergie nach dem Wachstum der Schichten kein Einfluß des Lichtes auf die GaN-Deposition identifiziert werden. Newton'sche Interferenzringe, die nach dem Wachstum um den Laserfokus bei den ZnSSe-Schichten beobachtet wurden, konnten bei keiner der hier hergestellten GaN-Schichten verzeichnet werden.

#### 4.4.2.1.2 Ergebnisse des GaN-Wachstums auf GaAs(100)

Im diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Raman-Monitorings der genannten Proben erörtert. Zusätzlich wurden einige der Proben auch mittels Röntgen-Diffraktometrie (XRD) charakterisiert. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse des Raman-Monitorings, werden zunächst die XRD-Ergebnisse der Proben A und B zusammengefaßt.

##### (i) Kubisches und hexagonales GaN / XRD-Messungen

XRD-Messungen können zur Prüfung der kristallinen Phase der GaN-Schichten herangezogen werden. In einer typischen experimentellen Anordnung wird der Winkel  $\theta$  zwischen Detektor und Probe zweimal so schnell geändert wie der Winkel  $\omega$  zwischen einfallendem Strahl und Probe ( $(\omega - 2\theta)$ -Scans, [kro96; S.290]). Damit können die Netzebenen des reziproken Gitter des Kristalls entlang des reziproken Vektors  $\mathbf{G}_{hkl}$  gescannt werden, die wiederum Auskunft über die Kristallsymmetrie geben. Die an den Proben A und B durchgeführten  $(\omega - 2\theta)$ -Scans zeigen in beiden Fällen einen Reflex, der sowohl dem kubischen GaN(111)- als auch dem hexagonalen GaN(002)-System zugeordnet werden kann. Außerdem ist gemäß diesen Scans eine stark ausgeprägte Textur der untersuchten Schichten vorhanden. Bei einer Verkippung der Probe gegenüber der Flächennormale können zusätzliche Informationen über die kristalline Phase aus den XRD-Messungen gewonnen werden. Bei einem Kippwinkel von  $54.73^\circ$  wird beim kubischen GaN-Kristall ein (200)-Reflex erwartet, der jedoch bei keiner der Proben beobachtet werden konnte. Hingegen liefert Probe A einen Reflex bei einem Kippwinkel von  $62^\circ$ , bei dem mit einem intensiven (101)-Reflex der hexagonalen Phase gerechnet wird. Bei Drehung um die Flächennormale ( $\theta$ -Scan) unter diesem Kippwinkel ist eine sechszählige Symmetrie zu erkennen. Die Probe B zeigt bei einem Kippwinkel von  $62^\circ$  keinen Reflex. Somit weist Probe A einen überwiegend hexagonalen Charakter auf, Probe B hingegen kann nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden. Probe B kann daher stark ungeordnet sein oder beide Phasen besitzen. Die Netzebenenabstände senkrecht zur Oberfläche des GaN (c-Achse) konnten aus den  $(\omega - 2\theta)$ -Scans für beide Proben bestimmt werden und ergaben für Probe A  $c = 5.178 \text{ \AA}$  sowie für Probe B  $c = 5.189 \text{ \AA}$ . Der Gitterparameter senkrecht zur c-Achse konnte aufgrund der geringen Intensität des entsprechenden Reflexes nur sehr ungenau für Probe A mit  $a = 3.166 \text{ \AA}$  und für Probe B aufgrund des Fehlens des Reflexes gar nicht ermittelt werden. Zusätzliche Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Netzebenenabstände können daraus resultieren, daß das hier verwendete Diffraktometer keine monochromatische Röntgen-Quelle besitzt, sondern gleichzeitig mit der  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ - und  $\text{K}_{\alpha 2}$ -Linie arbeitet.

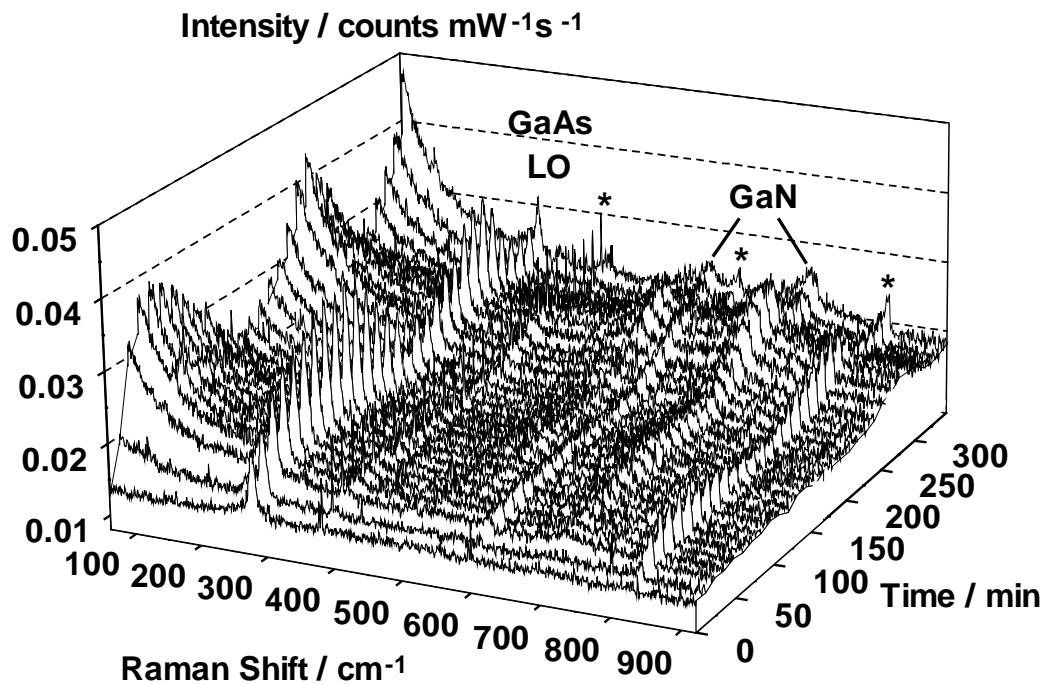
An dieser Stelle sei vermerkt, daß beide Gitterparameter (c- und a-Achse) für Probe A kleiner sind als die in der Literatur angegebenen Werte für unverspannte  $\alpha$ -GaN-Kristalle

[mor94; Tab. VI]. Das Poisson-Verhältnis ( $\epsilon_c/\epsilon_a = [(c-c_0)/c_0] / [(a-a_0)/a_0]$ ), was die relative Längenänderung der Achsen unter einer Spannung  $\epsilon$  widerspiegelt, sollte hingegen für GaN bei perfekter biaxialer Verspannung der Schicht negativ sein [kis96]. Von einer perfekten biaxialen Verspannung ist hier also nicht auszugehen. Solche Abweichungen wurden auch schon von anderen Autoren beobachtet (vgl. [kis96 und Ref.]). Da der Gitterparameter für die c-Achse exakt bestimmt werden konnte, wird diese Größe zum Vergleich mit den späteren Raman-Messungen herangezogen. In der nachfolgenden Diskussion der Raman-Spektren wird gezeigt, daß dies mit der druckinduzierten Verschiebung der Phononmoden korreliert.

Der ermittelte Gitterparameter für Probe B weist hingegen einen zu großen Wert auf (vgl. [str92; Tab. VII]). Die Flächennormale des GaAs-Substrates ([100]-Richtung) ist bei beiden Proben mit der c-Achse des GaN parallel. Die GaN-Schichten sind daher nicht verkippt auf dem Substrat gewachsen. Ebenfalls sind die [010]-Richtung von Substrat und Schicht parallel.

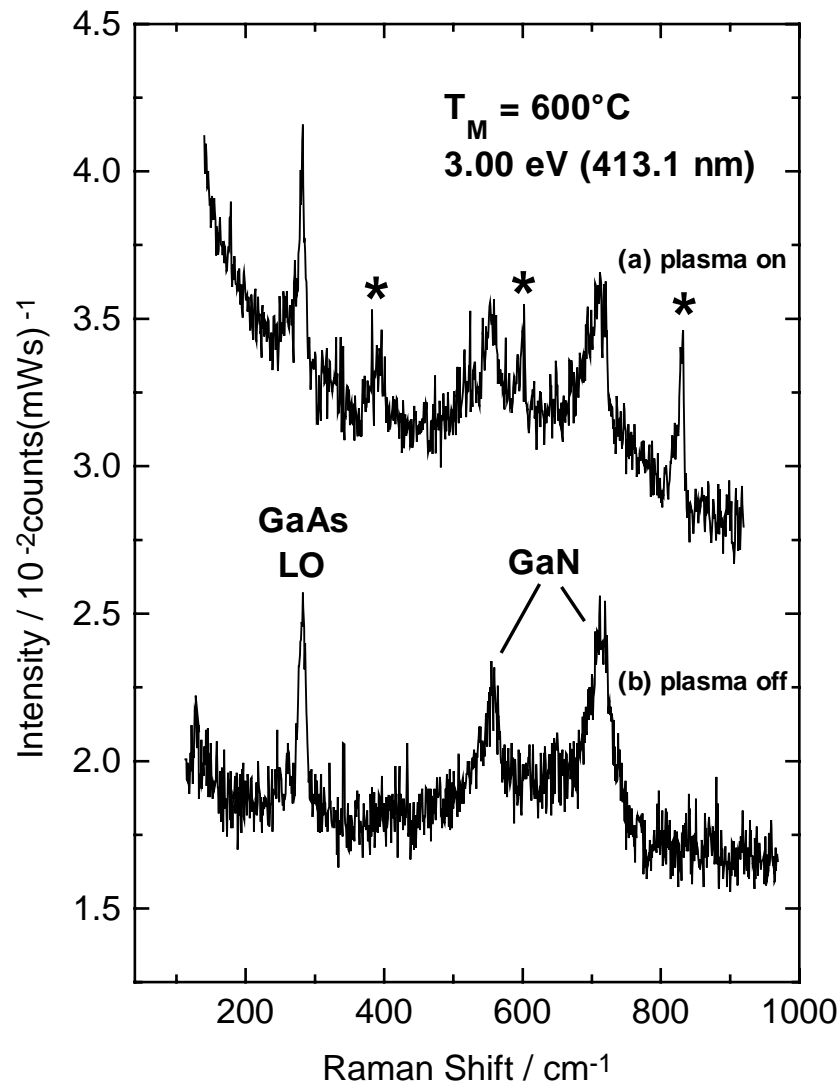
#### (ii) Kubisches und hexagonales GaN / Raman-Experimente

Abb. 4.4.7 zeigt eine Serie von Raman-Spektren, die während des Wachstums von GaN (Probe A) mit der Anregungsenergie von 3.0 eV aufgezeichnet wurden. Im erstem Spektrum ( $t = 0$  s) erscheint im spektralen Bereich von  $80 \text{ cm}^{-1}$  bis  $920 \text{ cm}^{-1}$  nur die erwartete LO-Mode ( $281 \text{ cm}^{-1}$ ) des reinen GaAs(100)-Substrates. Während der Deposition von GaN ist mit der zunehmenden Schichtdicke wieder die typische Fabry-Perot-Interferenz sowohl der GaAs-LO-Mode aber auch der Untergrundstreuung und anderer in Erscheinung tretender Moden festzustellen. Die Untergrundstreuung ist an der niederenergetischen Seite der Spektren am ausgeprägtesten. Wie die anderen Strukturen, die nach wenigen Minuten in den Spektren erscheinen und mit einem Stern (\*) gekennzeichnet sind, ist dieser Untergrund auf die Reflexion von optischen Übergängen der Anregungszustände des Stickstoffplasmas zurückzuführen. Durch eine Gegenüberstellung von zwei Spektren (Abb. 4.4.8) – aufgenommen mit und ohne gezündetem Plasma unter sonst identischen Bedingungen – lassen sich diese Übergänge identifizieren. Das Auftreten dieser Reflexionen in den *online*-Spektren ist ein Zeichen starker diffuser Streuung, hervorgerufen durch die Rauigkeit an den Grenzflächen der Probe (Schicht/Substrat oder Probenoberfläche). Da dieser intensive Untergrund im Bereich kleiner Wellenzahlen während einer mehrstündigen GaAs-Nitridierung, die eine eindeutige GaAs-Substraterstörung hervorruft, nicht beobachtet wurde, stammt die diffuse Streuung folglich nicht vom Interface Schicht/GaAs-Substrat, sondern von der GaN-Oberfläche selbst, die – wie die XRD-Messungen schon zeigten – eine starke Textur aufweist. Vermutlich liegt hier ein GaN-Inselwachstum vor.



**Abb. 4.4.7:** Raman-Monitoring des Wachstums von GaN auf GaAs(100) bei 600°C mit einer Anregungsenergie von 3.00 eV (413.1 nm) – Probe A / mit Nitridierung.

Des weiteren können in Abb. 4.4.7 typische Moden, die auf das Wachstum von GaN hinweisen, erst nach ca. 150 min bei 559 cm<sup>-1</sup> bzw. bei 715 cm<sup>-1</sup> deutlich beobachtet werden. Auch nach Abschalten der Plasmaquelle sind sie noch in Raman-Spektren nachweisbar (Abb. 4.4.8). Unter Berücksichtigung der durch die Temperatur bedingten Verschiebung der Raman-Moden lassen sie sich der E<sub>2</sub>- sowie der A<sub>1</sub>(LO)-Mode der hexagonalen Phase bzw. der LO-Mode der kubischen Phase zuordnen (vgl. Kap. 2.2 und [sie95]). Zwischen der A<sub>1</sub>-Mode des α-GaN und der LO-Mode des β-GaN kann hier nicht unterschieden werden. Diese Moden wurden auch schon bei der Nitridierung von GaAs beobachtet.

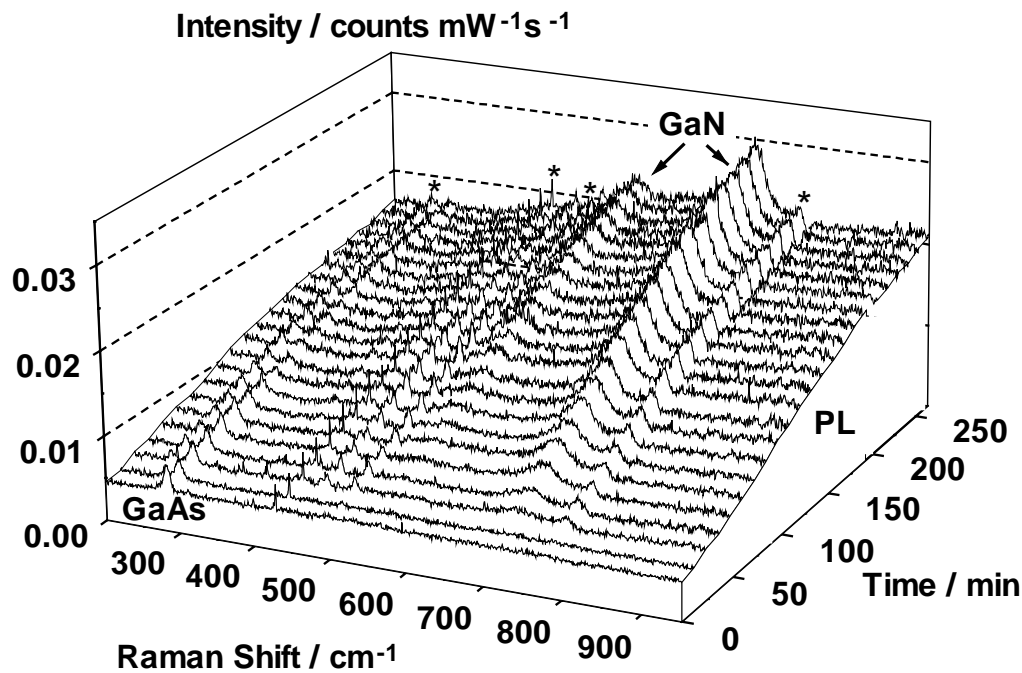


**Abb. 4.4.8:** Vergleich von zwei Raman-Spektren, die von Probe A im Anschluß an das Wachstum bei  $600^\circ\text{C}$  aufgezeichnet wurden. Dabei ist in (a) die Plasmaquelle noch in Betrieb und in (b) ist sie abgeschaltet. Die mit (\*) markierten Strukturen lassen sich so den diskreten optischen Übergängen der Plasmaemission zuordnen. Eine breite Bande dieser Emission ist verantwortlich für den Untergrund im Bereich kleiner Wellenzahlen.

Am Ende des Wachstums beträgt die Dicke der GaN-Schicht schätzungsweise 150 nm. Dies läßt sich schon einfach aus der Anzahl der Intensitätsmaxima der GaAs-LO-Mode (Abb. 4.4.7) bestimmen. Zwei Maxima werden während der gesamten Schichtherstellung beobachtet. Gemäß der Phasendifferenz der interferierenden Strahlen entspricht der Schichtdickenunterschied zwischen zwei Maxima konstruktiver Interferenz  $\lambda/2n$ . Bei entsprechendem Brechungsindex  $n_{\text{GaN}} = 2.7$  [mir94; S. 191] und einer Wellenlänge von

413.1 nm ist dies ca. 75 nm. Auf eine genaue Modellrechnung der Interferenzmodulation wurde hier aufgrund der geringen Intensität der Raman-Moden verzichtet.

Bei einer Schichtdicke von 150 nm kann die GaAs-LO-Mode noch beobachtet werden (siehe Abb. 4.4.8). Somit ist die Schicht bei der entsprechenden Anregungsenergie noch weitestgehend transparent und die Photonenergie des Lasers liegt gerade unterhalb der fundamentalen Bandlücke des Schichtmaterials. Da die Schicht der Probe A im wesentlichen hexagonale Kristallite aufweist, muß die Bandlücke der hexagonalen Phase des GaN bei einer Temperatur von ca. 600°C größer als 3.0 eV sein. Dies wird auch mit den meisten empirischen Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke des  $\alpha$ -GaN wiedergegeben (siehe z.B. [ort98; S.22, tei94]), obwohl diese Formeln aus Meßdaten für Temperaturen wesentlich kleiner als 600°C abgeleitet wurden.



**Abb. 4.4.9:** Raman-Monitoring des Wachstums von GaN auf GaAs(100) bei 600°C mit einer Anregungsenergie von 3.05 eV (406.7 nm) – Probe B / ohne Nitridierung.

Signifikante Unterschiede zu Probe A sind in den *online*-Spektren von Probe B (Abb. 4.4.9), auf der GaN ohne eine vorausgehende Nitridierung des GaAs-Substrates abgeschieden wurde, zu erkennen. Eine Intensitätsmodulation hervorgerufen durch Fabry-Perot-Interferenz ist nicht mehr zu beobachten. Hingegen wird die Intensität der GaAs-LO-Mode weitestgehend mit zunehmender Wachstumsdauer durch Absorption in der Schicht abgeschwächt. Des weiteren ist auf der niederenergetischen Seite der Spektren keine intensive

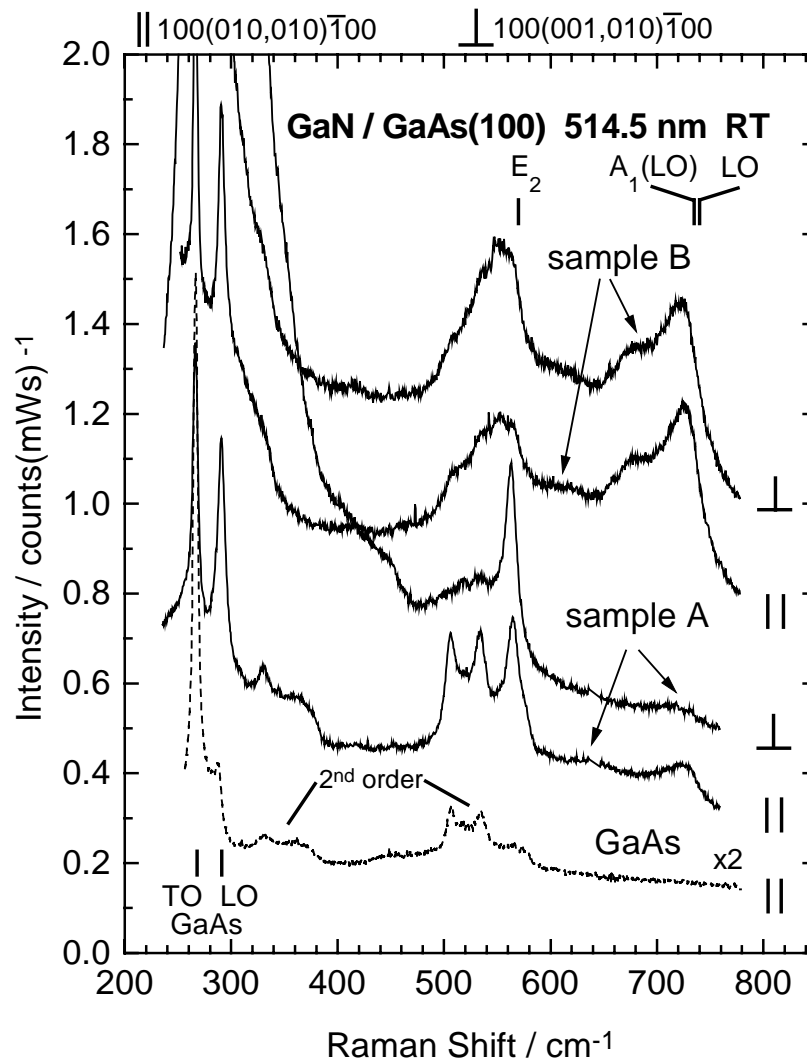


Untergrundstreuung mehr zu verzeichnen. Die Oberflächen der Probe B ist daher glatter und geringer texturiert als bei der Probe A. Jedoch ist eine schwache Zunahme der Oberflächenrauigkeit der Probe B während des Wachstums zu erkennen. Strukturen mit (\*) markiert, die eindeutig als Reflexionen der optischen Übergänge der Stickstoffplasma-Emissionen sowie als Plasmalinie des Lasers ( $127\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden können, erscheinen in den Spektren erst deutlich ab ca. der 40. Minute und nehmen danach nicht mehr an Intensität zu. Die diffuse Lichtstreuung und somit die Oberflächenrauigkeit der Probe B ändert sich daher direkt mit der beginnenden Abscheidung des GaN, bleibt dann aber für den weiteren Verlauf des Wachstums unverändert.

Der mit zunehmender Dauer stetig anwachsende Untergrund der Spektren im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$  kann hier bei der Probe B nicht auf die Reflexion der breiten optischen Bande des N-Plasmas zurückgeführt werden. Auch nach Abschalten der Plasmaquelle ist dieser Untergrund weiterhin in den Raman-Spektren der Probe B vorhanden. Ursächlich hierfür kann nur die Photolumineszenz (PL) der GaN-Schicht sein, die aufgrund der Zunahme des Streuvolumens im Laufe der Schichtdeposition intensiver wird. Die PL ist ein Indiz dafür, daß Absorption und Anregung optischer Zustände des GaN oberhalb der Bandlücke stattfinden. Da die Schicht der Probe B nicht in einer monokristallinen Phase gewachsen wurde, sondern eine amorphe Mischphase aus kubischen und hexagonalen Kristallen ist, kann das GaN hier aufgrund der fehlenden Fernordnung der Kristallstruktur keine diskrete Bandlücke besitzen. Anstatt einer diskreten Bandlücke besitzen amorphe Halbleiter ein sogenanntes Mobility Gap, das kleiner ist als die Bandlücke des monokristallinen Halbleiters. Da amorphe Materialien keine Fernordnung bzw. Periodizität besitzen, wird die Elektronenmobilität und Absorption durch lokale Zustände bestimmt. Die elektronische Zustandsdichte in solch amorphen Materialien ist jedoch ähnlich die der kristallinen Phase. Dabei ändert sich diese Zustandsdichte nur graduell in Abhängigkeit von der Energie der elektronischen Zustände, anders als bei kristallinen Halbleitern, wo eine abrupte Änderung an den Bandkanten vorliegt [adl85; S. 25ff.]. Die Bandkanten "schmieren" bei amorphen Halbleitern aus (band tails) und zwangsläufig erwartet man ein Mobility Gap, das kleiner ist als die Bandlücke in der monokristallinen Phase.

Mit zunehmender Deposition der GaN-Schicht werden die schon zuvor auch bei Probe A beobachteten typischen GaN-Phononmoden ( $550\text{ cm}^{-1}$  und  $716\text{ cm}^{-1}$ ) stärker und dominieren am Ende des Experiments die Spektren. Die  $A_1/\text{LO}$ -Mode ist jedoch bei Probe B ausgeprägter als bei Probe A. Hingegen haben bei Probe A die  $E_2$ - und die  $A_1/\text{LO}$ -Mode annähernd gleiche Intensität (vgl. Abb. 4.4.8). Dies zeigt, daß die Schicht der Probe B einen hohen Anteil kubischer GaN-Kristalle besitzt, die resonant angeregt werden und zur Streuung des LO-Mode des  $\beta$ -GaN beitragen. Es liegt aber eine Koexistenz von hexagonalen und kubischen GaN-Kristallen vor.

Das Ausbleiben der Signalmodulation durch die Fabry-Perot-Interferenz deutet darauf hin, daß sich die einzelnen einfallenden und gestreuten Lichtstrahlen nicht mehr kohärent



**Abb. 4.4.10:** Spektren der Proben A und B nach dem Wachstum angeregt mit der 514.5 nm-Linie des  $\text{Ar}^+$ -Lasers bei RT. Mittels der Auswahlregeln besteht eine weitere Möglichkeit, die kristalline Phase der Schichten festzustellen. Anhand des unteren Spektrums können die Raman-Moden einer nicht mit GaN bedeckten GaAs-Referenzprobe abgelesen werden.

überlagern [dre94]. Aufgrund der inhomogenen Mischung von kubischen und hexagonalen Kristallen in der Schicht ist davon auszugehen, daß zusätzliche Lichtbrechung und -streuung an Korn- und Kristallitgrenzen auftreten. Daher ist der optische Gangunterschied einzelner Lichtstrahlen nicht mehr allein durch die Schichtdicke festgelegt. Die Überlagerung der Lichtstrahlen ist zwangsläufig inkohärent.

Anschließend wurden *ex situ*- $\mu$ -Raman-Untersuchungen bei RT an den GaN-Proben vorgenommen. Hierzu wurde die Anregungslinie des  $\text{Ar}^+$ -Lasers bei 514.5 nm (2.41eV) verwendet. Erwartungsgemäß findet hier zwar keine resonante Anregung der GaN-Schichten

statt, aber aufgrund der hohen Monochromatorempfindlichkeit in diesem spektralen Bereich konnten so Spektren mit dem besten Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden. In Abb. 4.4.10 sind Spektren zum Vergleich von Probe A und B für verschiedene Polarisationskonfigurationen wiedergegeben. Hierbei wurden die Konfigurationen  $100(010,010)\bar{1}00$  und  $100(001,010)\bar{1}00$  gewählt, um hiermit – wie in Kapitel 2.1.1 ausgeführt – die kubische und die hexagonale Phase des GaN zu unterscheiden. Folgende Auffälligkeiten sind hierbei festzuhalten:

- Probe A weist im Bereich der GaN- $E_2$ -Mode zwischen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  schmalere Raman-Peaks auf als Probe B.
- In paralleler Streukonfiguration lassen sich dabei drei Moden bei Probe A auflösen. Davon sind die zwei Moden bei kleinerer Wellenzahl eindeutig der Streuung 2ter-Ordnung des GaAs-Substrates zuzuordnen, wie der Vergleich mit einer GaAs-Referenzprobe (unterstes Spektrum) deutlich macht.
- Die dritte Mode bei ca.  $563\text{ cm}^{-1}$  kann als die erlaubte  $E_2$ -Mode des GaN ( $566.2\text{ cm}^{-1}$  verspannungsfreier Bulkkrystall [kis96],  $570\text{ cm}^{-1}$  epitaktische GaN/GaAs-Schicht [sie95]) identifiziert werden.
- Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ist dabei für diese  $E_2$ -Mode zu verzeichnen. Die HWB beträgt spektral korrigiert  $23.9\text{ cm}^{-1}$ . Eine signifikante Asymmetrie dieser Mode ist nicht festzustellen. Da die Phonondispersion der  $E_2$ -Mode sehr flach verläuft (siehe Fig. 3 in [sie97b]), sind Verschiebung und Asymmetrie der  $E_2$ -Mode aufgrund von Gitterdefekten gemäß dem SCM zu vernachlässigen. Daher muß die Verschiebung allein auf eine Verspannung der GaN-Schicht zurückgeführt werden.
- In gekreuzter Polarisation ist diese  $E_2$ -Mode ebenfalls erlaubt und dominiert das Spektrum von Probe A im entsprechenden Bereich.
- In den Spektren der Probe A ist eine weitere, nicht so intensive, aber breite Mode bei  $726\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ( $9\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $14\text{ cm}^{-1}$  niedriger als die  $A_1(\text{LO})$ - bzw. LO-Mode). In gekreuzter Polarisation fällt ihre Intensität deutlich geringer aus als in paralleler Konfiguration. Dies spiegelt nahezu die Auswahlregeln der  $A_1(\text{LO})$ -Mode hexagonaler GaN-Kristalle wieder und bestätigt damit den hexagonalen Charakter der Schicht. Da diese  $A_1$ -Mode eine asymmetrische Linienform aufweist sowie in gekreuzter Polarisation nicht vollständig unterdrückt wird, muß von einer Störung der kristallinen Struktur der Schicht ausgegangen werden.

Umfassende Daten und Modelle hinsichtlich biaxialer und hydrostatischer Verspannung in GaN bezüglich der  $E_2$ -Raman-Mode sind in einem Artikel von C. Kisielowski *et al.* [kis96] zu finden. Damit läßt sich die Verspannung der Schicht von Probe A genauer analysieren. Ausgehend von einer reinen biaxialen Verspannung ergibt sich mit diesen Daten [kis96] für eine Modenverschiebung von  $-3.2\text{ cm}^{-1}$  eine Verkürzung der c-Achse des GaN um  $\epsilon_c = (c-c_0)/c_0 = -1.22 \times 10^{-3}$ . Dies weicht von dem aus den XRD-Messungen ermittelten

$\epsilon_c = -1.35 \times 10^{-3}$  ab. Thermische Verspannung aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat wird hier als Ursache ausgeschlossen. Die Abkühlung der Probe von 600°C auf RT nach ihrer Herstellung ruft nur eine Änderung der Gitterparameter von weniger als einem Promille hervor. Gemäß dem Modell von Kisielowski *et al.* wird solch eine größere Abweichung in der Tat über einen hydrostatischen Druck hervorgerufen, der durch Punktdefekte verursacht wird. Punktdefekte wie Ga-Atome auf N-Gitterplätzen ( $\text{Ga}_\text{N}$ ) oder N-Atome auf Ga-Gitterplätzen ( $\text{N}_\text{Ga}$ ) dehnen bzw. stauchen das Gitter ähnlich wie unter Einwirkung eines hydrostatischen Zuges oder Druckes auf die Probe. In Übereinstimmung mit Kisielowski *et al.* treten sodann bei der Probe A  $\text{N}_\text{Ga}$ -Defekte auf (vgl. Fig. 7a in [kis96] und Fig. 2.1.6 in Kap. 2.1.2). Folgt man den Überlegungen von Kisielowski *et al.* ist die Variation von  $\epsilon_c$  in erster Näherung proportional zur Konzentration der Defekte. Eine Abschätzung ergibt, daß ungefähr 0.1% der Ga-Gitterplätze durch N-Atome substituiert worden sind. Entsprechend dieses Modells ist die Schicht der Probe A weitestgehend biaxial verspannt. Das GaN-Gitter versucht sich dem GaAs-Gitter anzupassen, was die tensile Verspannung parallel zum Interface (und somit die Verschiebung der  $E_2$ -Mode zu kleineren Werten) verursacht. Jedoch aufgrund der  $\text{N}_\text{Ga}$ -Defekte wird die tensile Verspannung teilweise durch kompressiven Streß kompensiert. Somit ist nicht nur die c-Achse kürzer als erwartet, sondern auch parallel zum Interface ist der Gitterparameter  $a$  kleiner als 3.196 Å (der entsprechende Wert bei idealer biaxialer Verspannung). Nach den klassischen Verspannungsmodellen [mat74,peo85,she91] müßte aufgrund des großen Unterschiedes zwischen der GaN- und der GaAs-Gitterkonstante eine enorme Verspannung in der Schicht auftreten. Danach läge die kritische Schichtdicke schon bei 0.7 Å, d.h. GaN kann noch nicht einmal eine vollständige Monolage auf GaAs ohne Versetzungen bilden und epitaktisches Wachstum sollte nicht möglich sein. Die  $\text{N}_\text{Ga}$ -Defekte begünstigen, daß die tensile Verspannung langsamer aufgebaut wird. Für Probe A muß diese tensile Verspannung in der GaN-Schicht parallel zum Interface GaN/GaAs derart gering sein, daß sie sogar noch bei ca. 150 nm Schichtdicke zu keiner vollständigen Relaxation führt.

Demgegenüber weist die Probe B charakteristische Unterschiede zu Probe A in den entsprechenden RT-Raman-Spektren auf.

- Im Bereich zwischen 500  $\text{cm}^{-1}$  und 600  $\text{cm}^{-1}$  als auch zwischen 650  $\text{cm}^{-1}$  und 770  $\text{cm}^{-1}$  sind stark verbreiterte Raman-Moden mit annähernd gleicher Intensität in beiden Streukonfigurationen zu erkennen. Die HWB dieser Moden ist wesentlich größer als bei den Moden der Probe A. Weder die Auswahlregeln für  $\alpha$ -GaN noch für  $\beta$ -GaN können auf diese Moden angewendet werden. Dies liegt in dem polykristallinen/amorphen Charakter der GaN-Schicht von Probe B begründet. Probe B ist von geringerer kristalliner Qualität als Probe A.
- Da die Auswahlregeln auf Probe B nicht anwendbar sind, können ebenfalls TO-Moden in den Spektren vertreten sein. Die TO-Moden  $A_1$ ,  $E_1$  des hexagonalen GaN sowie die TO-

Mode des kubischen GaN, die im Bereich zwischen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  liegen, können hier aber nicht spektral aufgelöst werden.

- Zwischen  $650\text{ cm}^{-1}$  und  $770\text{ cm}^{-1}$  fällt in den Spektren von B eine Doppelstruktur auf. Der dominante Peak dieser Doppelstruktur wird wieder als die  $A_1(\text{LO})$ - bzw. der LO-Mode der GaN-Schicht identifiziert. Wiederum können diese beiden Moden aufgrund ihrer starken Verbreiterung hervorgerufen durch die Polykristallinität der Schicht nicht scharf getrennt werden.
- Die Mode auf der niederenergetischen Seite der Doppelstruktur, die bei Probe A nicht zu finden ist, läßt sich hingegen keiner der bekannten Moden von monokristallinen GaN zuordnen. Amorphe GaN-Anteile in der Schicht können die mögliche Ursache sein. Ebenso besteht die Möglichkeit, daß es sich hier um eine gekoppelte Phonon-Plasmon-Mode handelt, die in hochdotierten GaN-Schichten (n-typ  $10^{18}\text{-}10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ) um  $650\text{ cm}^{-1}$  schon beobachtet wurde [sie97]. Die Dotierung und n-Leitfähigkeit kann schon durch natürliche Defekte wie Stickstoff-Leerstellen ( $V_N$ ) oder Ga-Atome auf Zwischengitterplätzen hervorgerufen werden [jen89,tan92,kos96]. Zudem werden von Demangeot *et al.* [dem97] die Ursachen für eine Mode bei  $660\text{ cm}^{-1}$ , die in Raman-Spektren von GaN/Saphir(1000)-Heterostrukturen beobachtet wurde, als Folge von Grenzflächenrauhigkeit diskutiert, wobei Phononmoden mit  $\vec{q} \neq 0$  im Bereich hoher Phononzustandsdichte des GaN [azu96] um  $660\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Das Auftreten von Phononmoden mit  $\vec{q} \neq 0$  in Probe B ist hier sehr wahrscheinlich auf den hohen amorphen Anteil zurückzuführen.

Neben den Raman-Moden, die durch das GaN der Probe A und B hervorgerufen werden, können in den RT-Spektren sowohl die GaAs-LO- als auch die entsprechende TO-Mode beobachtet werden. In paralleler Streukonfiguration sind diese Moden scharf getrennt. Die TO-Mode ist nach den Auswahlregeln für (100)-Oberflächen kubischer Kristalle verboten. Ihr Auftreten zeugt von einer Zerstörung der kristallinen Struktur des GaAs-Substrates. Eine thermische Degradation ist hauptsächlich dafür die Ursache, wie der Vergleich mit der Referenzprobe (unterstes Spektrum) zeigt. Die GaAs-Referenzprobe wurde ebenso über den gleichen Zeitraum wie Probe B  $600^\circ\text{C}$  ausgesetzt, um eine vergleichbare thermische Degradation des GaAs zu erzielen. Auffällig hat die GaAs-LO-Mode der Referenzprobe eine deutlich geringere Intensität als bei den Heterostrukturen A und B in derselben Streukonfiguration. In der hier verwendeten parallelen Konfiguration wird die Streuung des GaAs-LO-Phonons nur durch die Fröhlich-Wechselwirkung hervorgerufen – im Gegensatz zur gekreuzten Polarisation, wo alleine das Deformationspotential zur Streuung beiträgt und hier bei allen Proben zu einer wesentlich intensiveren Streuung führt. Wegen dieser Fröhlich-Wechselwirkung ist das GaAs-LO-Phonon extrem sensitiv gegenüber Änderungen der Verbiegung der elektronischen Bänder (band-bending) von Halbleitern an Oberflächen und Heteroübergängen. Dieser Effekt ist als (elektrisch) feldinduzierte Raman-Streuung (EFIRS) bekannt und läßt sich z.B. für (100)-Oberflächen kubischer Kristalle gerade in der

100(010,010) $\bar{1}$ 00-Konfiguration von anderen Raman-Prozessen separieren [geu93; S. 36f.]. Die Intensität dieser Streuung wird durch das elektrische Feld in der Ladungsträgerverarmungszone an Halbleiteroberflächen und -heteroübergängen beeinflusst. Für niedrigdotierte Halbleiter gilt, daß diese Intensität direkt proportional zur Bandverbiegung ist [geu93; S. 34f.]. Somit ist der Intensitätsunterschied zwischen den GaAs-LO-Moden von der Referenzprobe und den GaN/GaAs-Heterostrukturen (A+B) im wesentlichen auf eine Vergrößerung der Bandverbiegung des GaAs durch die GaN-Bedeckung zurückzuführen.

### (iii) Schichtdickenabhängige Analyse des GaN-Wachstums / Wachstum mit Pufferschicht bei niedriger Temperatur

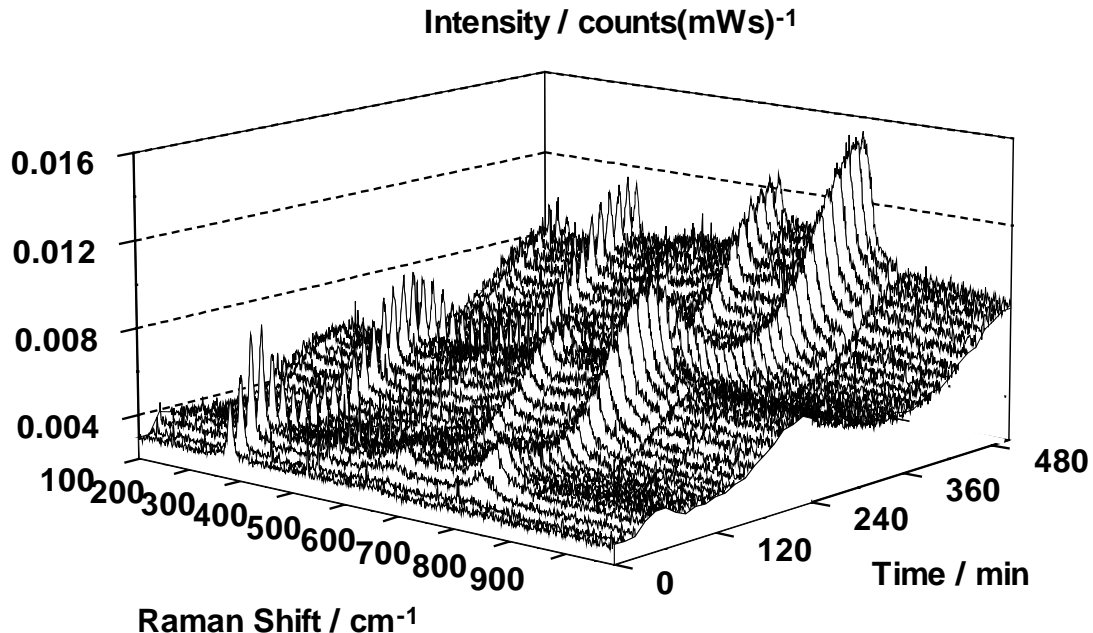
Bis hierher konnte gezeigt werden, daß schon mittels simpler Analyse des Raman-Monitorings von GaN-Schichten und der entsprechenden RT-Raman-Spektren Aussagen über die kristalline Struktur und Verspannungen in den Schichten gemacht werden können. Im folgenden Abschnitt wird eine genauere Analyse der Intensitätsmodulation und der Modenshifts während des Wachstums des GaN durchgeführt, um die Wachstumsrate sowie Streß und Kristallmodifikation in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu bestimmen. Hierzu wurden die Proben C und D, deren Raman-Spektren während des Wachstums eine höhere Streueffizienz und geringere Untergrundstreuung als die Proben A und B besitzen, genauer untersucht. Für diese Proben wurde im Gegensatz zu den Proben A und B ein höherer Ga-Partialdruck verwendet, um einen Stickstoffüberschuß und damit verbundenes amorphes Wachstum der Schichten zu vermeiden [kik94, ort98; S. 14 und Ref.]. Man erzielt damit eine bessere kristalline Qualität der GaN-Schichten, jedoch haben alle Schichten unabhängig von ihren Wachstumsstartbedingungen, wie noch zu sehen sein wird, eine hexagonale Struktur. Probe D wurde mit einer GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g = 600^\circ\text{C}$  hergestellt. Hingegen wurden für Probe C die Ga- und N-Quelle erst bei Erreichen der Wachstumstemperatur  $T_g = 600^\circ\text{C}$  geöffnet. Abgesehen von dem höheren Ga-Fluß (Knudsen-Zelle  $T_{Ga} = 880^\circ\text{C}$ ) und der Startphase des Wachstums (Pufferschicht) sind die übrigen Wachstumsbedingungen mit Probe B vergleichbar.

In Abb. 4.4.11 ist das Wachstum einer dieser GaN-Schichten (Probe C) dargestellt, das bei einer Anregung mit der 406.7 nm-Linie verfolgt wurde. Der auffälligste Unterschied zwischen den *online*-Raman-Spektren dieser Probe C und der Probe B liegt in der Interferenzmodulation des Raman-Signals. Das Fehlen dieser Interferenz für die Schicht von Probe B wurde auf die polykristalline Mischphase aus kubischen und hexagonalen Kristallen sowie die starke strukturelle Störung des Substrates zurückgeführt. Die *online*-Spektren der Probe C hingegen sind diesbezüglich denen der Probe A ähnlich und in den Raman-Spektren der Abb. 4.4.11 können wieder deutlich die Fabry-Perot-Interferenzen der Raman-Moden beobachtet werden. Die PL der GaN-Schicht, die einen breiten und strukturlosen Untergrund im dargestellten Spektralbereich erzeugt, nimmt ebenfalls mit dieser charakteristischen

Intensitätsmodulation über große Schichtdicken zu. Die GaAs-LO-Mode ist auch nach 480 min und damit auch für eine größere Bedeckung des GaAs-Substrates mit GaN noch deutlich sichtbar. Die Schicht der Probe C ist daher für die Wellenlänge von 406.7 nm transparent. Dies ist wieder ein Indikator für eine Anregung knapp unterhalb der Bandlücke der GaN-Schicht. Somit scheint auch hier die Schicht durch eine wurzitische Struktur dominiert zu werden. Eine Absorption an  $\beta$ -GaN mit der kleineren Bandlücke wird nicht festgestellt. RT-Raman-Spektren der Probe C, die eine identische Gestalt und Auswahlregeln wie die Spektren der Probe A besitzen, bestätigen, daß die Schicht überwiegend aus  $\alpha$ -GaN-Kristallen besteht. Zudem werden die *online*-Spektren von Probe C schon bei einer geringen Bedeckung (200 min  $\hat{=}$  ca. 100 nm) durch die  $A_1$ /LO-Mode des GaN dominiert. Ebenfalls kann auch die typische  $E_2$ -Mode des hexagonalen Phase des GaN beobachtet werden.

Aufgrund des erhöhten Ga-Flusses entwickeln sich somit überwiegend Kristalle der stabileren wurzitischen Phase statt Kristalle der metastabilen kubischen Phase [kik94, ort98; S. 14 und Ref.]. Die Ausgangsbedingungen des Wachstums (wie die Verwendung einer Pufferschicht) spielen dabei eine geringere Rolle.

Um die schichtdickenabhängige Intensitätsmodulation und Frequenzverschiebung der



**Abb. 4.4.11:** Raman-Monitoring des Wachstums von GaN auf GaAs (Probe C) bei  $T_g = 600^\circ\text{C}$  unter Verwendung der 406.7 nm-Linie (3.05 eV). Die Schicht wurde ohne vorangegangener Nitridierung hergestellt. Die GaN-Deposition wurde erst bei Erreichen von  $T_g$  gestartet.

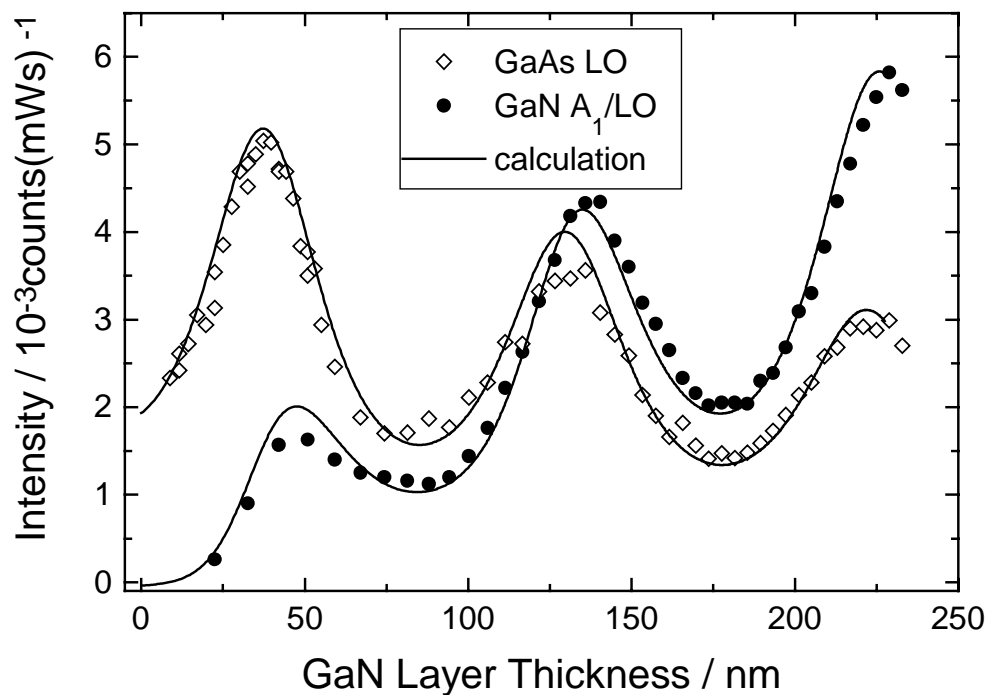
$A_1$ /LO-Mode sowie und der GaAs-LO-Mode untersuchen zu können, werden zur Bestimmung von Intensität und HWB der Moden wieder asymmetrische Lorentz-Funktionen für die entsprechenden Phononmoden und ein Untergrund für die begleitende Hintergrundstreuung (PL) genutzt. Zur Ermittlung der Wachstumsrate wurde wieder eine Simulation der Intensitätsmodulation für die  $A_1$ /LO-Mode und der GaAs-LO-Mode durchgeführt. Die bestmögliche Simulation, die weitestgehend den experimentell ermittelten Intensitäten der Moden entspricht, ist in Abb. 4.4.12 wiedergegeben (durchgezogene Linien). Die jeweiligen komplexen Brechungsindizes der Schicht und des Substrats sind für beide Moden notwendigerweise identisch gewählt worden. Exakte Werte hierfür lassen sich in der Literatur aufgrund der verwendeten, hohen Meßtemperatur nicht finden. Daher müssen diese optischen Parameter so weit wie möglich abgeschätzt werden. Hierzu wurde gemäß der Ref. [log94] der Realteil des komplexen Brechungsindex ( $N = n + ik$ ) der GaN-Schicht bei 600°C als  $n = 2.2$  angenommen. Dem gegenüber wurden die Werte  $n = 3.8$  und  $k = 1.8$  für das GaAs-Substrat gemäß Ref. [lau87] extrapoliert. Da die optische Anregung der Proben unmittelbar im Energiebereich der  $E_0$ -Lücke des  $\beta$ -GaN liegt, wurde davon ausgegangen, daß gerade hier der Extinktionskoeffizient  $k_{\text{GaN}}$  eine näher zu bestimmende Größe ist, die signifikant von der Absorption in der GaN-Schicht abhängt. Somit wurde der Imaginärteil  $k_{\text{GaN}} = \text{Im}(N)$  für GaN zusammen mit der Wachstumsrate zur Optimierung der Simulation variiert. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wurde bei einem Wert von  $k_{\text{GaN}} = 0.035$  gefunden. Dies entspricht bei der hier verwendeten Wellenlänge und Temperatur einem Absorptionskoeffizienten von  $1.0814 \text{ cm}^{-1}$ .

Um jedoch die zeitliche Abfolge der Intensitätsmaxima und -minima genau beschreiben zu können, muß von einer sich rapide ändernden Wachstumsrate während der Schichtabscheidung ausgegangen werden. Die so ermittelte Wachstumsrate der Schicht beträgt zu Beginn ca. 1 nm/min, reduziert sich aber im Verlauf schon nach 1 h auf 0.85 nm/min, wenn die GaN-Schicht gerade erst 50 nm dick ist. Eine exponentielle Verlangsamung der Rate mit fortschreitender Dauer des Experiments kann als sinnvolle Annahme betrachtet werden. Am Ende des Experiments nach ca. 500 min (ca. 230 nm Schichtdicke) beträgt die Rate dann nur noch 0.46 nm/min. Zu Beginn der GaN-Deposition (ca. die ersten 50 nm GaN) muß ein anderer Wachstumsmechanismus vorliegen als für dickere Schichten. Der anfänglich schneller ablaufende Mechanismus kann dadurch verstanden werden, daß zu Beginn die Stickstoffradikale nicht nur mit dem aus der Knudsen-Zelle angebotenen Ga sondern auch mit dem Ga aus dem Substrat reagieren. Letzteres trägt auch zum Schichtwachstum bei. Bei Verwendung einer Pufferschicht  $T < T_g$  kann dies unterdrückt werden. Aus der Bestimmung der Wachstumsrate für Probe D ist zu erkennen, daß deren GaN-Wachstum zunächst gehemmt abläuft (0.25 nm/min) und dann für dicke GaN-Schichten auf 0.50 nm/min ansteigt, was mit der Wachstumsrate bei dicken Schichten der Probe C vergleichbar ist. Auf dieser Pufferschicht kann also das GaN zunächst nur schlecht abgeschieden werden. Eine reduzierte



Adsorption der GaN-Precursor und eine herabgesetzte Molekülbeweglichkeit auf solch einer Pufferschicht können mögliche Ursachen dafür sein.

Nach Bestimmung der Wachstumsrate können nun die einzelnen Spektren des *online*-Monitorings einer entsprechenden Schichtdicke des GaN zugeordnet werden. In Abb. 4.2.13 sind nochmals drei ausgewählte Spektren des *online*-Experiments von Probe C gegeneinander dargestellt. Von unten nach oben sind Spektren der reinen GaAs-Oberfläche, so wie bei einer GaN-Bedeckung von 30 nm und 230 nm wiedergegeben. In dieser Darstellung lässt sich auch die Linienform der einzelnen Moden gut erkennen. Die GaAs-LO-Mode ist in allen drei Spektren deutlich zu sehen. Trotz der hohen Proben temperatur ist die HWB dieser Moden sehr gering. Im untersten Spektrum (reine GaAs-Oberfläche) können aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses keine weiteren Moden identifiziert werden. Aber aufgrund der resonanten Anregung der GaN-Moden lassen sich schon nach der Abscheidung von nur 30 nm GaN die  $E_2$ - und  $A_1/LO$ -Mode (ca.  $558\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $718.0\text{ cm}^{-1}$ ) detektieren. Bei der Schichtdicke von 230 nm werden auch die GaN-Moden als scharfe Moden wahrgenommen. In dieser Darstellung erkennt man neben der schon erwähnten  $E_2$ - und  $A_1/LO$ -Mode auch noch die zweite  $E_2$ -Mode um  $143\text{ cm}^{-1}$ , die üblicherweise bei qualitativ guten  $\alpha$ -GaN Schichten in



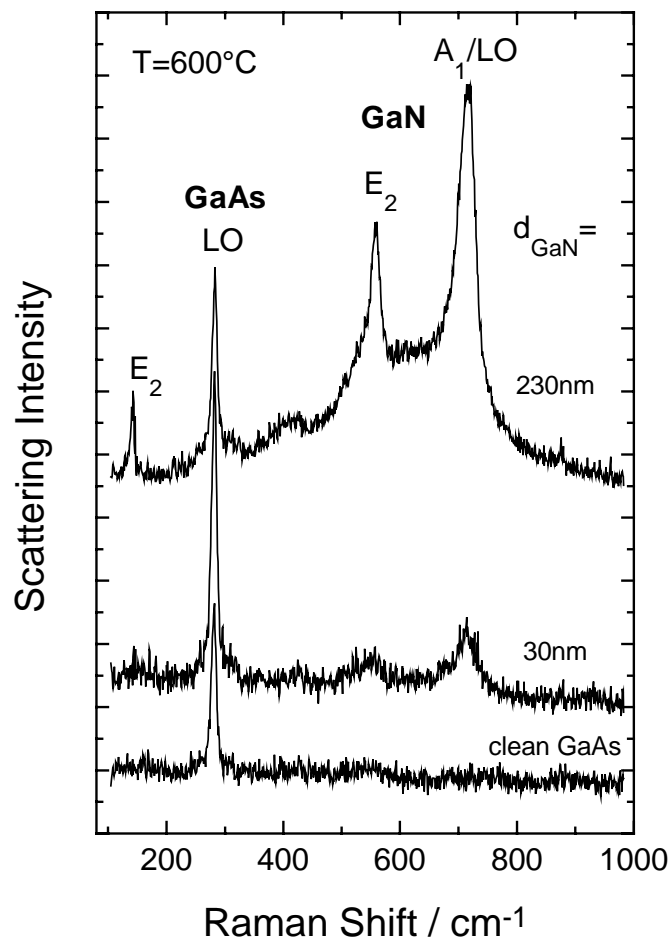
**Abb. 4.4.12:** Entwicklung der Intensität der GaAs-LO-Mode und der GaN- $A_1/LO$ -Mode von Probe C während des Wachstums. Die durchgezogenen Linien stellen die entsprechenden Simulationen dar, aus denen die Wachstumsrate und der Extinktionskoeffizient  $k_{\text{GaN}}$  bestimmt werden kann (Simulationsparameter siehe Text).

dem niederenergetisch Bereich der Raman-Spektren zu finden ist. Dies bestätigt, daß die Schicht überwiegend aus hexagonalen GaN-Kristallen besteht.

Die Verbreiterung der Mode bei  $718\text{ cm}^{-1}$  läßt es nicht zu, eine genaue Zuordnung zur  $A_1(\text{LO})$ -Mode des  $\alpha$ -GaN oder zur LO-Mode des  $\beta$ -GaN zu treffen. Daher wurde für die Auswertung dieser Mode in allen Spektren auch nur die gesamte HWB und nur eine Peakposition angepaßt. Hingegen sind die  $E_2$ -Moden schmaler; sie haben jedoch eine geringere Intensität und können damit insbesondere für dünne Schichten nur ungenau ausgewertet werden.

Da die  $E_2$ -Mode der höheren Modenfrequenz eine flache Phonondispersion (also keine Frequenzverschiebung gemäß SCM) besitzt, so wie eine thermische Verspannung zwischen Schicht und Substrat den Phononshift nur marginal beeinflußt, läßt sich durch einen Vergleich dieser  $E_2$ -Mode der gleichen Probe bei RT ( $564.4\text{ cm}^{-1}$ ) die Temperaturabhängigkeit der  $E_2$ -Mode ermitteln. Diese Mode schiebt somit ca.  $1.4\text{ cm}^{-1}/100\text{ K}$ . Die niederenergetische  $E_2$ -Mode hingegen ist kaum gegen ihre Frequenzposition bei RT ( $145\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben. Dies ist eine Analogie zum Verhalten dieser Mode unter hydrostatischem Druck. Diese Mode zeigt gegenüber allen anderen GaN-Moden bei Ausübung eines hydrostatischen Drucks nur eine sehr geringe Verschiebung [per92].

Bei einer Schichtdicke von 230 nm erkennt man auch zwischen der LO-Mode des GaAs und der hohen  $E_2$ -Mode in Abb. 4.2.13 eine breite Struktur. Aufgrund eines Interferenzmaximums bei der Schichtdicke von 230 nm läßt sie sich besser detektieren als in den anderen Spektren. Eine genaue Zuordnung der Mode ist nicht möglich, da in diesem Bereich sowohl GaAs-Moden zweiter Ordnung als auch akustische  $\alpha$ -GaN-Moden zweiter Ordnung ( $A_1$ ,  $E_2$  [sie97b]) zu finden sind.



**Abb. 4.4.13:** Einzelne Raman-Spektren, selektiert aus dem Monitoring aus Abb. 4.4.11, für unterschiedlichen GaN-Schichtdicken.

Die Auswertung aller *online*-Spektren zeigt des weiteren, daß die GaN-A<sub>1</sub>/LO-Mode bei allen Schichtdicken eine starke Asymmetrie besitzt. Die niederenergetische Seite dieser Moden ( $\Gamma_l$ ) ist erheblich größer als auf der Seite zu höheren Energien ( $\Gamma_r$ ) und das Verhältnis  $\Gamma_l / \Gamma_r$  erreicht eine Größe bis zu 2.2. Ein signifikanter Zusammenhang mit der GaN-Schichtdicke kann aber nicht festgestellt werden. Im Gegensatz kann für die GaAs-LO-Mode des Substrates nur eine geringe Asymmetrie gefunden ( $\Gamma_l / \Gamma_r \approx 1.4$ ). Hier muß berücksichtigt werden, daß ein Teil der asymmetrischen Verbreiterung durch die hohe Proben temperatur hervorgerufen wird. Bei Meßtemperaturen wesentlich größer als die Debye-Temperatur eines Halbleiters (z.B.  $\theta_{\text{GaAs}} = 344 \text{ K}$  [LB82a]) sind weitestgehend alle erlaubten Schwingungszustände angeregt und der so induzierte anharmonische Zerfall eines LO-Phonons in zwei akustische Phononen trägt zur asymmetrischen Verbreiterung von Raman-Moden bei [jus81].

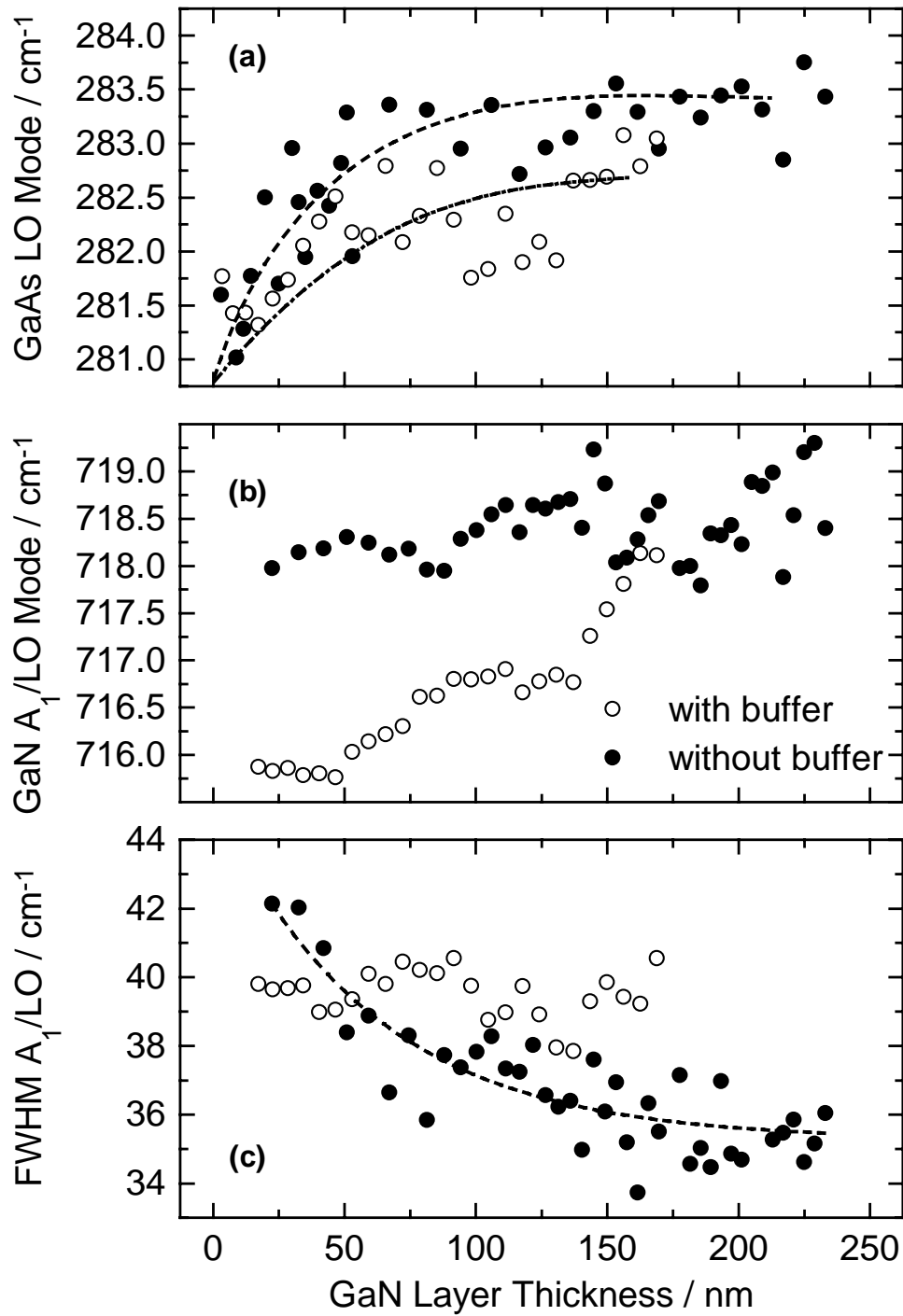
Die asymmetrische Verbreiterung der GaN-A<sub>1</sub>/LO-Mode ist jedoch derart groß, daß Defekte des Kristallgitters gemäß SCM einen wesentlichen Teil der Modenverbreiterung ausmachen. Eine genauere Beurteilung der asymmetrischen Verbreiterung dieser Mode ist nur schwer möglich, da nicht genau identifiziert werden kann, ob diese Mode teilweise durch  $\beta$ -GaN-LO-Moden überlagert wird.

Auch die Asymmetrie der GaAs-LO-Mode des Substrates ist sicherlich nicht alleine auf die hohe Proben temperatur und den anharmonischen Zerfall von Phononen zurückzuführen. An vergleichbaren Halbleitern wie z.B. ternären Legierungen Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As [jus81] wurde gezeigt, daß dieser Effekt auch bei hohen Temperaturen eine untergeordnete Rolle spielt und die Modenverbreiterung hauptsächlich durch Gitterdefekte und Modifikation der Gitterperiodizität (dort durch den Al-Einbau) hervorgerufen wird. Bei 600°C würde ein HWB-Verhältnis  $\Gamma_i/\Gamma_r < 1.1$  nach einer Abschätzung diesen Daten [jus81] für defektfreies GaAs erwartet. Daher kann die hier gefundene asymmetrische Verbreiterungen der LO-Moden des GaAs als ein Indiz der Defektbildung im Substrat bedingt durch den hohen thermischen Prozeß des Wachstums und durch die Stickstoffradikale des Plasmas gewertet werden.

Es wurde schon erwähnt, das die Verwendung einer GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g$  am Anfang des Wachstums die Wachstumsrate insbesondere für dünne GaN-Schichten erheblich ändern kann. Diese Pufferschicht hat somit einen Einfluß auf das GaAs-Substrat als auch die gesamte GaN-Schicht, was sich anhand von Frequenzverschiebungen der Phononmoden überprüft läßt. Abb. 4.4.14 zeigt, daß die GaAs-LO-Mode zu Beginn des Wachstums für beide Proben (C und D) ungefähr den Wert von 281.0 cm<sup>-1</sup> annimmt. In beiden Fällen steigt dieser Wert um 1.5 cm<sup>-1</sup> bzw. 2.5 cm<sup>-1</sup> an. Die Größenordnung der Phononfrequenzverschiebung ist analog der Verschiebung der GaAs-LO-Mode, die während der Nitridierung einer GaAs-Probe bei 680°C auftritt. Im Gegensatz zur Nitridierung läuft der Prozeß hier schneller ab. Ebenso verglichen mit der Herstellung von ZnSe:N-Schichten auf GaAs, die bei einer wesentlich geringeren Temperatur stattfindet, ist hier die Verschiebung der GaAs-LO-Mode gegenüber den 0.75 cm<sup>-1</sup> bei ZnSe:N (Abb. 4.3.18) ungefähr dreimal so groß. Offensichtlich besteht ein enger Zusammenhang mit dem zusätzlich aus der Knudsen-Zelle angebotenen Ga als auch mit der wesentlich höheren Substrattemperatur bei der GaN-Abscheidung. Vergleichsweise zur ZnSe:N-Herstellung muß hier die Substraterstörung durch Bildung von Defekten z.B. in Form von N<sub>ga</sub>-Gitterplätzen aufgrund der höheren Substrattemperatur größer sein. Sowohl bei der Nitridierung von GaAs als auch bei der ZnSe:N-Herstellung wird atomarer Stickstoff in das GaAs-Substrat eingebaut. Im Fall des GaN-Wachstums kann auch davon ausgegangen werden, daß das aus den Knudsen-Zellen stammende Ga mit den Stickstoffradikalen in der zerstörten GaAs-Oberfläche reagiert. Dies erklärt den schnelleren Ablauf der Defektbildung im Substrat verglichen mit der Nitridierung und der ZnSe:N-Abscheidung. Es bildet sich eine Schicht von ungeordnetem GaN mindestens in den oberen 20 nm des GaAs-Substrates (Informationstiefe der Raman-Messung in GaAs bei der gewählten Anregungslinie), die aufgrund der kleineren Gitterkonstante des GaN zu einer

Volumenreduzierung an der Oberfläche des GaAs-Substrates führt und wie ein hoher kompressiver Streß im GaAs aufgefaßt werden kann. Nach [tro76; S. 396] entspricht dies einer hydrostatischen Verspannung von 2.5 GPa. Nachdem ca. 55 nm GaN aufgebracht wurden, ändert sich bei den Proben C und D die Phononfrequenz der GaAs-LO-Mode nur noch geringfügig. Kennzeichnend ist, daß auch bei beiden Proben für die ersten 55 nm GaN eine andere Abscheidungsrate und ein veränderter Wachstumsmechanismus gegenüber dickeren Schichten festgestellt wurde. Die Zerstörung des GaAs-Substrates durch die Abscheidung von GaN setzt somit langsam nach Erreichen einer 55 nm dicken GaN-Schicht aus. Das anschließende GaN-Wachstum wird nur noch durch das aus den Quellen angebotene Ga und N bestimmt. Für große Schichtdicken des GaN erreicht die GaAs-LO-Phononmode  $283.4 \text{ cm}^{-1}$  bei Verwendung eines GaAs-Substrates ohne Pufferschicht, gegenüber  $282.8 \text{ cm}^{-1}$  im Fall mit Pufferschicht. Mit einer Pufferschicht ( $T < T_g$ ) läßt sich die kompressive Verspannung im GaAs-Substrat also geringfügig verringern. Somit reicht eine Initialisierung des GaN-Wachstums bei einer Temperatur zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  während der ersten 10 min (bzw. einer Dicke der Pufferschicht  $< 10 \text{ nm}$ ) aus, um den GaN-Einbau in das Substrat und damit verbunden den kompressiven Streß schon zu reduzieren.

In beiden Fällen enthält die Substratoberfläche trotzdem eine Vielzahl von Defekten und ungeordneten Kristallen. Nicht nur daß aufgrund der großen Gitterfehlانpassung zwischen GaAs und GaN kein epitaktisches Wachstum möglich ist, sondern auch durch diese Modifikation der Substratmorphologie weisen die anschließend gewachsene GaN-Schicht ebenso anfänglich Defekte auf und sollte daher völlig relaxiert sein. Insofern sollte eine Modenverschiebungen der  $A_1/\text{LO}$ -Mode nicht auf Verspannungen in der GaN-Schicht zurückzuführen sein, sondern im wesentlichen von Defektbildung und der kristalline Phase der Schicht abhängen. Anhand Abb. 4.4.14b+c ist zu erkennen, daß dies jedoch nur für Probe C bei einem GaN-Wachstum ohne anfängliche Pufferschicht gilt.



**Abb. 4.4.14:** Entwicklung der Frequenz der GaAs-LO-Mode (a) und der GaN- $A_1/\text{LO}$ -Mode (b) sowie der HWB ( $\Gamma_r + \Gamma_l$ ) der GaN- $A_1/\text{LO}$ -Mode (c) in Abhängigkeit von der Schichtdicke des GaN für Proben die mit und ohne Pufferschicht bei niedriger Temperatur gewachsen wurden. Die gestrichelten Linien in Teil (a) und (c) dienen nur zur Andeutung des Kurvenverlaufs.

Betrachtet man die  $A_1/LO$ -Moden der jeweiligen GaN-Schichten (Abb. 4.4.14b+c), findet man, daß beim Wachstum ohne Pufferschicht diese Mode einen fast konstanten Wert von  $718\text{ cm}^{-1}$  hat und die Modelfrequenz nur sehr moderat ( $0.24\text{ cm}^{-1}/100\text{ nm}$ ) mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Bei einem Wachstum mit Pufferschicht liegt diese Phononmode ( $716\text{ cm}^{-1}$ ) zunächst niedriger und nimmt stetig mit Anwachsen der Schicht zu, bis sie ungefähr den gleichen Wert wie bei der Probe ohne Pufferschicht annimmt. Die HWB ist zu Beginn des Wachstums für beide Proben annähernd gleich ( $40\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $42\text{ cm}^{-1}$ ). Sie ist etwas geringer bei Verwendung der Pufferschicht. Nur bei der Schicht, die ohne Pufferschicht gewachsen wurde, nimmt die HWB stetig mit Zunahme der Schichtdicke bis auf den Wert von  $34.5\text{ cm}^{-1}$  ab. Bei der anderen Probe bleibt die HWB weitestgehend konstant.

Die Verminderung der HWB während des Wachstum bei Probe C ist so drastisch, daß anzunehmen ist, daß die entsprechende Frequenzverschiebung dieser Mode alleine auf die Verbesserung der kristallinen Qualität der Schicht zurückzuführen ist. Bei Probe C verhalten sich somit Modenfrequenz und HWB gemäß SCM wie für den Fall, daß mit zunehmender Schichtdicke kristalline Defekte abnehmen. Aufgrund der schlechten Substratmorphologie treten keine Verspannungen auf und die Schicht ist somit von Beginn an relaxiert.

Hingegen ist bei Probe D die Defektdichte und die kristalline Qualität der GaN-Schicht unabhängig von der Schichtdicke, wie die unveränderte HWB der  $A_1/LO$ -Mode während der GaN-Deposition anzeigt. Da diese HWB bei geringer GaN-Bedeckung verglichen mit Probe C einen kleineren Wert annimmt, ist davon auszugehen, daß bei einem Wachstum mit Pufferschicht sehr wahrscheinlich zunächst auch der Anteil kubischer GaN-Kristalle geringer ist als in der Schicht von Probe C. Bei einem Wachstum ohne Pufferschicht entsteht demgegenüber ein höherer Teil an kubischen GaN-Kristallen am Interface, der mit Zunahme der Schichtdicke abnimmt. Für dicke GaN-Schichten ( $> 100\text{ nm}$ ) weist die Probe, die ohne Pufferschicht hergestellt wurde, dann eine bessere kristalline Qualität auf.

Die Frequenzverschiebung der  $A_1/LO$ -Mode bei Probe D kann nicht anhand des SCM beschrieben werden, ansonsten würde auch eine erhebliche Reduzierung der HWB erwartet. Nur eine Veränderung der Verspannung in der Schicht kann für die Verschiebung der entsprechenden Mode verantwortlich sein. Durch die Pufferschicht wird ein homogener Übergang zwischen GaAs-Substrat und GaN-Schicht sowie eine geringere Defektdichte am Interface erzeugt, so daß sich auch in der GaN-Schicht eine Verspannung aufbauen kann. Die GaN-Kristalle werden in dieser Pufferschicht und zu Beginn des Schichtwachstums tensil verspannt abgeschieden. Erst mit zunehmender Schichtdicke nimmt diese Verspannung ab. Bei einer Dicke von  $> 150\text{ nm}$ , wenn die Frequenz der  $A_1/LO$ -Moden der Proben C und D annähernd dieselbe ist, ist erst davon auszugehen, daß auch die Schicht der Probe D völlig relaxiert ist. Aus der Frequenzverschiebung kann so eine Reduzierung des Stresses der Schicht von ca.  $2.8\text{ GPa}$  ermittelt werden [dem96]. Dies ist ungefähr dieselbe Größenordnung des kompressiven Stresses im GaAs-Substrat. Da die Relaxation der GaN-Schicht erst bei einer Dicke auftritt, die ein Vielfaches der kritischen Schichtdicke überschreitet, handelt es

sich hier nicht um eine pseudomorph verspannte Schicht wie beim epitaktischen Wachstum, sondern einzelne GaN-Domänen sind so verzerrt, daß sie ein größeres Volumen einnehmen als unverspannte  $\alpha$ -GaN Kristalle.

Zusammenfassend läßt sich über das Wachstum von GaN auf GaAs(100)-Oberflächen sagen, daß durch eine Nitridierung des Substrates oder eine Pufferschicht, die bei einer Temperatur niedriger als die anschließende Wachstumstemperatur von 600°C gewachsen wurde, die Morphologie eines GaAs-Substrat derart modifiziert wird, daß damit die Wachstumsrate der Schicht, Verspannungen und die kristalline Phase beeinflußt werden können. Reine kubische GaN-Schichten wurden zwar hiermit nicht hergestellt, jedoch konnten polykristalline und amorphe Phasen durch das Raman-Monitoring *online* identifiziert werden. Die Stärke des Monitorings ist wieder hierbei, daß auch Veränderungen des Substrates (z.B. Verspannungen) direkt verfolgt werden konnten. Damit konnte gezeigt werden, daß die kompressive Verspannung des GaAs-Substrates bei Verwendung von GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g$  geringer ausfällt als bei einem Wachstum ohne Pufferschicht. Zudem ist anhand der  $A_1/LO$ -Mode zu erkennen, daß eine GaN-Schicht mit Pufferschicht ( $T < T_g$ ) hergestellt weniger Defekte und kubische GaN-Kristalle am GaAs/GaN Interface aufweist und damit verspannt aufwächst. Mit zunehmender Schichtdicke relaxiert diese Schicht. Die Defektdichte wird jedoch durch die Pufferschicht bestimmt und nimmt auch mit zunehmender Schichtdicke nicht mehr ab. Ohne Pufferschicht hingegen ist das Interface aufgrund von einer größeren Zahl von Defekten im Substrat von minderer Qualität, so daß die Schicht völlig relaxiert aufwächst. Die Defektdichte nimmt jedoch hier mit zunehmender Schichtdicke ab.

#### 4.4.2.2 Wachstum von GaN auf Si(111)

In diesem Abschnitt soll das GaN-Wachstum auf Si(111) mit den vorangegangenen Ergebnissen verglichen werden. Aufgrund der Struktur des Si(111), dessen unrekonstruierte Oberfläche eine 3-zählige Symmetrie besitzt [Lüt98; Kap. 6.5.1], wird erwartet, daß auf solch einem Substrat GaN bevorzugt in einer hexagonalen Phase abgeschieden wird.

##### 4.4.2.2.1 Experimentelle Durchführung

Für das GaN-Wachstum auf Si (Probe E) wurde eine (111)-Oberfläche verwendet, die zunächst chemisch geätzt wurde (siehe Kap. 2.2.1.2). Durch das Ätzverfahren wird die Oxidschicht des Si entfernt und dann die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert. Anschließend wurde Probe E für ca. 15 h bei 500°C unter UHV-Bedingungen ausgegast. Vor Wachstumsbeginn wurde dieses Substrat zügig auf 825°C erhitzt und für ca. 25 min bei dieser Temperatur getempert. Dieser Prozeß entfernt die Wasserstoffpassivierung der Si-Oberfläche und erzeugt in der Regel eine  $7 \times 7$ -Oberflächenrekonstruktion, die stabilste Form einer



Si(111)-Oberfläche [lüt98; Kap. 6.5.1]. Der Basis- bzw. Prozeßdruck in der MBE-Kammer, der Ga- und N-Fluß sowie die rf-Leistung der Plasmaquelle und die Substrattemperatur ( $T_g$ ) während das Wachstum der Probe E, entsprechen den Bedingungen, die auch für Probe B beim Wachstum auf GaAs(100) verwendet wurden. Dies ist in Anlehnung an optimierte Wachstumsbedingungen, die auch von anderen Gruppen [lei92,ste94,mou93] für GaN-Wachstum auf Si ausgewählt worden.

Nach der Temperung wurde die Probe E zunächst wieder auf RT abgekühlt, danach wurde eine GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g$  hergestellt. Es wurde dazu, zunächst in den ersten 5 min des Wachstums diese GaN-Pufferschicht bei einer Temperatur von ca. 440°C hergestellt und dann erst die höhere Depositionstemperatur von ca. 600°C eingestellt ohne den Wachstumsprozeß zu unterbrechen.

Die Probe E wurde auch bei einer Anregungsenergie von 3.05 eV mittels Raman-Monitoring untersucht. Wie bei den vorangegangenen Experimenten wurden keine speziellen Polarisationsbedingung gewählt. XRD-Messungen wurden ebenso an dieser Probe durchgeführt.

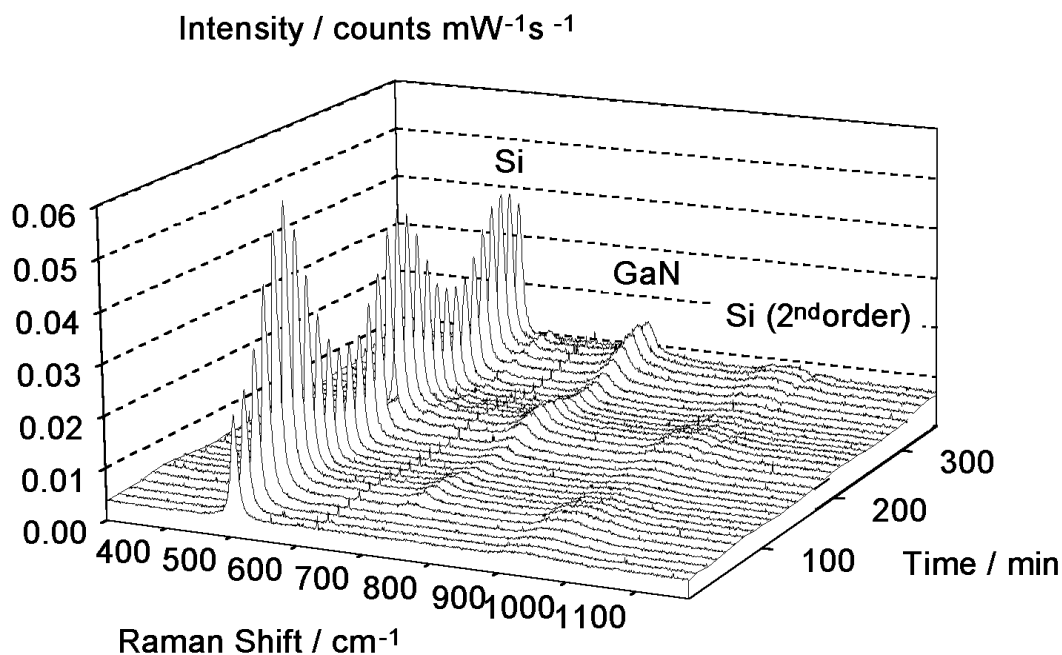
#### 4.4.2.2.2 Ergebnisse des GaN-Wachstums auf Si(111)

##### (i) XRD-Messungen

Die GaN-Schicht der Probe E besitzt in einem ( $\omega - 2\theta$ )-Scan einen typischen Reflex, der sowohl dem c-GaN(111)- als auch dem h-GaN(002)-Reflex zugeordnet werden kann. Alleine damit läßt sich nicht die kristalline Phase der Schicht bestimmen. Bei einem entsprechenden Scan unter Verkipfung der Probe um 62° ist ein sehr schwacher h-GaN(101)-Reflex zu erkennen, aber eine entsprechende sechszählige Symmetrie wurde nicht gefunden. XRD-Reflexe, die auf eine kubische Phase hinweisen, treten nicht auf. Damit ist eine exakte Zuordnung der Phase und Struktur der Schicht nur schwer möglich, aber es überwiegt der wurzitische Anteil der Schicht. Ein epitaktisches Wachstum der Schicht auf dem Si(111)-Substrat wird aufgrund dieser Resultate weitestgehend ausgeschlossen. Aus den gefundenen Reflexen werden die Gitterparameter zu  $a = 3.191 \text{ \AA}$  und  $c = 5.187 \text{ \AA}$  bestimmt. Diese Werte entsprechen innerhalb der Meßgenauigkeit den Netzebenenabständen für  $\alpha$ -GaN [mor94; Tab. VI]. Die Schicht ist somit völlig relaxiert. Alle gefunden Reflexe der Schicht von Probe E weisen eine wesentlich geringere Intensität auf als die analogen Reflexe bei Probe A, deren GaN-Schicht auf einer GaAs(100)-Oberfläche gewachsen wurde. Trotz der geringeren Gitterfehlانpassung von Si zu GaN im Vergleich mit GaN/GaAs-Heterostrukturen wurde anhand der XRD-Messungen keine Verbesserung der kristallinen Qualität bzw. Homogenität der Phase festgestellt.

## (ii) Raman-Experimente

Die entsprechenden Spektren der GaN-Wachstums auf Si(111) sind in Abb. 4.4.15 wiedergegeben. Hier können wieder die Fabry-Perot-Interferenzen der einzelnen Phononmoden des Substrats und der Schicht sehr gut beobachtet werden. Das erste Spektrum in Abb. 4.4.15 ( $t=0$  min) zeigt die reine Si-Oberfläche mit der intensiven entarteten LO/TO-Phononmode, die aufgrund der hohen Meßtemperatur bei  $507\text{ cm}^{-1}$  liegt und über die Anregung des  $E_1$ -Gaps des Si resonant verstärkt wird. Mit zunehmender Schichtdicke werden die aufeinanderfolgenden Intensitätsmaxima dieser Mode in den anderen Spektren nur geringfügig abgeschwächt – das entspricht wieder einer geringen Absorption des anregenden Lichtes durch die GaN-Schicht. Mit wesentlich geringer Intensität kann gerade auch noch die zweite Ordnung der Si-Mode als eine breite Struktur im Bereich von  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Nach ca. 100 min tritt bei  $719\text{ cm}^{-1}$  die dem GaN zugeordnete Mode in Erscheinung und ist nach 330 min deutlich zu erkennen. Auch sie unterliegt der Fabry-Perot-Interferenz. Dies ist ein Indiz für ein Wachstum einer Schicht mit glatten und planparallelen Grenzflächen. Folglich muß die GaN-Schicht auch homogen sowie weitestgehend defektfrei und monokristallin wachsen. Eine ähnliche Situation wurde auch schon bei Proben C und D beobachtet, deren Schichten durch  $\alpha$ -GaN-Kristalle dominiert werden. Eine amorphe GaN-Phase oder eine extreme Veränderung der Oberflächenmorphologie des Substrats, die bei Probe B eine Inter-



**Abb. 4.4.15:** Raman-Monitoring des Wachstums von GaN auf Si(111) bei  $600^\circ\text{C}$  mit einer Anregungsenergie von  $3.05\text{ eV}$  ( $406.7\text{ nm}$ ) – Probe E.

ferenzmodulation verhindert, ist hier bei Probe E nicht anzunehmen.

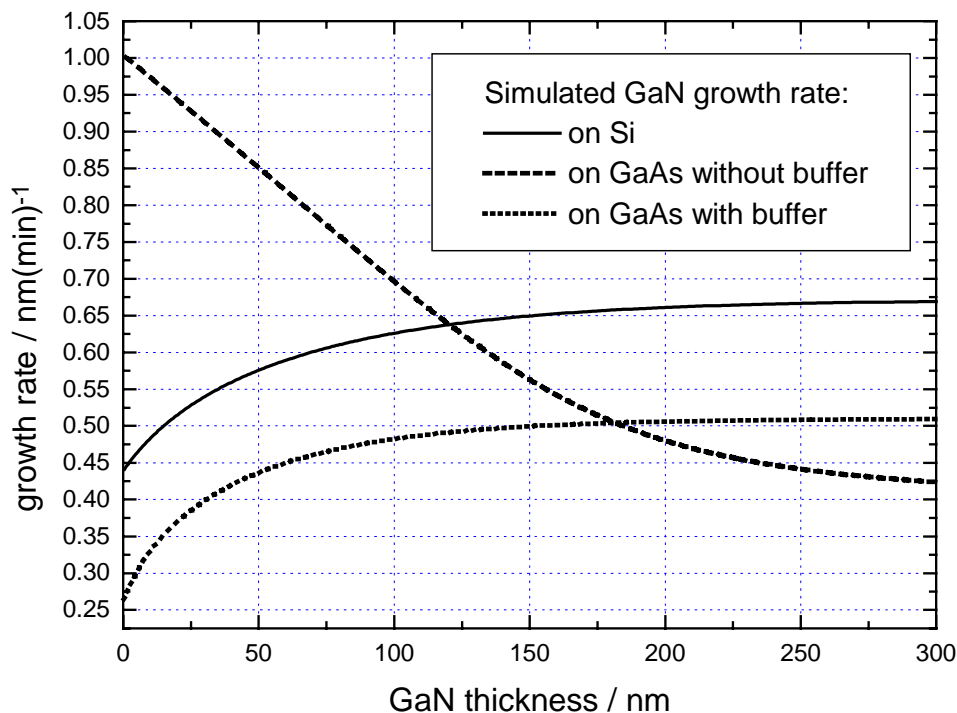
Wegen der geringen Absorption und der schwachen Untergrundstreuung ist davon auszugehen, daß Probe E unterhalb der fundamentalen Bandlücke des  $\alpha$ -GaN angeregt wird. Die GaN-Phononmode bei  $719\text{ cm}^{-1}$  wird daher im wesentlichen der Streuung der  $A_1$ -Mode des  $\alpha$ -GaN zugeordnet. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß auch hier eine  $\beta$ -GaN-LO-Mode überlagert ist. Aufgrund der fehlenden PL, die im Zusammenhang mit  $\beta$ -GaN auftreten kann (vgl. Probe B), muß der Anteil an  $\beta$ -GaN-Kristallen jedoch sehr gering sein. In Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [lei92, ste94, mou93] existiert so auf dem Si(111)-Substrat ein bevorzugtes wurzitisches GaN-Wachstum. Die typische  $E_2$ -Mode des  $\alpha$ -GaN wird hier von der intensiven Streuung der Si-LO/TO-Mode überdeckt. In  $\mu$ -RT-Raman-Spektren läßt sie sich besser auflösen und nachweisen; jedoch hat sie in allen Fällen eine geringe Intensität.

Um einen Vergleich mit dem Wachstum von GaN auf GaAs anzustellen, wurden auch für Probe E die Si-LO/TO-Mode sowie die entsprechende GaN- $A_1$ /LO-Mode jedes einzelnen Spektrums aus Abb. 4.4.15 ausgewertet. Hierzu wurden wiederum die Phononmoden aller Spektren mit asymmetrischen Lorentz-Funktionen und einem Untergrund im entsprechenden spektralen Bereich angepaßt. Die jeweiligen Daten wurden auch für eine Simulation der Intensitätsmodulation genutzt, um die Wachstumsrate zu bestimmen. Dazu wurde der gleiche Brechungsindex wie bei Probe C für die GaN-Schicht gewählt und nur der komplexe Brechungsindex des Substrates wurde durch  $N_{\text{si}} = 5.6 + 3.0i$  [asp83] ersetzt. Damit wurde eine gute Anpassung an die Meßdaten erzielt, was zeigt, daß die Absorption der GaN-Schicht von Probe E der von Probe C identisch ist.

Auch hier wurde eine signifikante Änderung der Wachstumsrate während der Deposition des GaN auf Si(111) festgestellt. Jedoch variiert die Depositionsrate moderat von  $0.44\text{ nm/min}$  für dünne GaN-Bedeckungen auf  $0.67\text{ nm/min}$  für dicke Schichten. Die Zunahme der Rate ist am größten in den ersten 100 min des GaN-Wachstums bzw. bis zur Abscheidung von ca. 60 nm GaN. Die Abscheidung der ersten 50 bis 60 nm GaN scheint sich auch beim Wachstum auf einem Si-Substrat – ähnlich wie bei den GaAs-Substraten – signifikant vom Wachstum dickerer GaN-Schichten zu unterscheiden. Zum Teil wird auch hier eine Modifikation der Substratmorphologie während der Initialphase der GaN-Abscheidung dafür verantwortlich gemacht. Der reaktive, atomare Stickstoff wird zu Beginn der Deposition in das Si-Substrate eingebaut. Statt jedoch zum GaN-Wachstum beizutragen – wie im Fall des GaAs-Substrat der Probe C beobachtet wurde – entzieht dies in der Anfangsphase einen Teil des notwendigen atomaren Stickstoff aus dem Prozeß der GaN-Abscheidung und reduziert die Depositionsrate. Zudem wurde auf dem Si-Substrat auch eine GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g$  aufgebracht. Wie schon bei Probe D beobachtet, führt dies ebenso zu einer anfänglich, reduzierten Wachstumsrate gegenüber der Rate bei dicken Schichten. Abb. 4.4.16 gibt zusammenfassend die empirisch ermittelten Depositionsraten, die

für die Simulationen bei den Proben C, D und E verwendet wurden, in Abhängigkeit von der GaN-Schichtdicke wieder. Die Ähnlichkeit zwischen den Wachstumsraten bei Verwendung eines Si-Substrates und eines GaAs-Substrat mit Pufferschicht ist deutlich zu erkennen. Der geringe Unterschied zwischen diesen beiden Raten, der bei allen GaN-Schichtdicken nahezu derselbe ist, muß eine Folge des etwas höheren V/III-Verhältnisses, das bei Probe E verwendet wurde, sein. Ein höheres V/III-Verhältnis vergrößert die Wachstumsrate. Theoretische Berechnungen von Wang *et al.* [wan93] zeigen genau diesen Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate und dem V/III-Verhältnis beim GaN-MBE-Wachstum.

Die langsamere Wachstumsrate zu Beginn der GaN-Deposition weist jedoch deutlich darauf hin, daß der Wachstumsmechanismus und die kristalline Qualität der ersten 50 nm bis 60 nm der GaN-Schicht im wesentlichen durch den N-Einbau im Substrat und die Verwendung der Pufferschicht entscheidend geprägt werden.

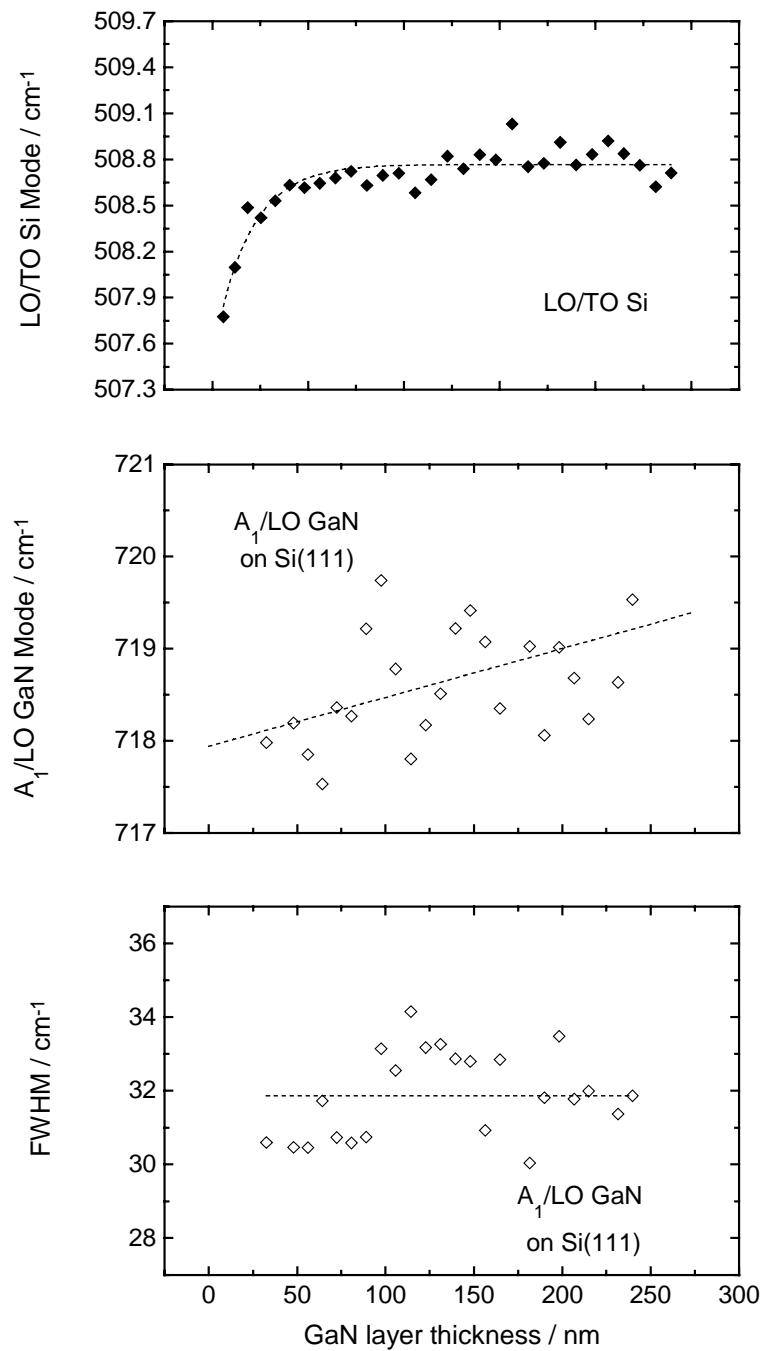


**Abb. 4.4.16:** Die unterschiedlichen GaN-Wachstumsraten für Probe C, D und E in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die für die Simulation der Interferenzmodulation benutzt wurden.

Um die oben angeführte These zu bestätigen, wird die Entwicklung der Phononmoden der Probe E genauer untersucht. Ein N-Einbau sollte durch das Verschieben der Si-LO/TO-Mode bestätigt werden. Im oberen Teil von Abb. 4.4.17 wird die Phononfrequenz der Si-LO/TO-Moden mit zunehmender GaN-Schichtdicke wiedergegeben. Ebenso wie für die GaAs-LO-Mode bei den GaAs-Substraten ist auch eine Verschiebung der Si-LO/TO-Mode zu größeren

Wellenzahlen zu verzeichnen. Hier steigt die LO/TO-Mode um etwas weniger als  $1\text{ cm}^{-1}$  während der Deposition der ersten 50 nm von GaN an. Aufgrund des Einbaus von Stickstoffradikalen und GaN entwickelt sich hier ebenfalls eine kompressive Verspannung im Substrat, die einem hydrostatischen Streß von 0.2 GPa entspricht [wei75]. Dieser Streß ist zirka eine Größenordnung kleiner als im GaAs-Substrat eines analogen Experiments. Einerseits ist die Gitterfehlpassung von GaN an Si geringer als an GaAs, so daß daher schon ein geringerer Streß im Si-Substrat beim Einbau von GaN erwartet wird. Aufgrund der kleinen Differenz zwischen der Gitterkonstante von Si und GaAs kann der hydrostatische Druck im Si-Substrat maximal 5% kleiner sein verglichen mit dem in GaAs-Substraten, wenn nur die Gitterfehlpassung eine Rolle spielen würde. Daher läßt der Unterschied von einer Größenordnung in den Verspannungen der Si- und GaAs-Substrate nur den Schluß zu, daß im Si-Substrat wesentlich weniger Defekte bestehend aus GaN, atomaren Stickstoff und Fehlstellen erzeugt werden als im vergleichbaren GaAs-Substrat. Alleine die thermische Degradation von Si bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  ist aufgrund der größeren Stabilität des Si schon wesentlich geringer als bei GaAs. Der atomare Stickstoff z.B. findet daher weniger freie Bindungen bzw. Gitterplätze. Ebenso wurde bei Probe E eine GaN-Pufferschicht bei  $T < T_g$  verwendet, die zusätzlich dazu beiträgt, daß der N- bzw. GaN-Einbau im Substrat reduziert wird (vgl. Probe D). Die Verspannung des Si ist derart gering, daß eine Aufhebung der LO/TO-Entartung, die beim Auftreten von Streß erwartet wird, hier aufgrund der unzureichenden spektralen Auflösung noch nicht beobachtet werden kann.

Für die Si-LO/TO-Mode wurde nur eine geringfügige Asymmetrie gefunden ( $\Gamma_l/\Gamma_r \approx 1.2$ ), was auffällig kleiner ist als bei den GaAs-LO-Moden der anderen Substrate. Dies ist einerseits dadurch begründet, daß Si eine höhere Debye-Temperatur als GaAs besitzt ( $\theta_{Si}=640$  K [iba88; Kap. 5.3]), und somit eine asymmetrische Modenverbreiterung verursacht durch den anharmonischen Phononzerfall bei erhöhter Temperatur schon geringer ausfällt als bei GaAs.



**Abb. 4.4.17:** Schichtdickenabhängigkeit der Frequenz der Si-LO/TO-Moden (a) beim Wachstum von GaN auf einem Si(111)-Substrat sowie Frequenz (b) und HWB (c) der entsprechenden A<sub>1</sub>/LO-Mode der GaN-Schicht.

Andererseits ist vielmehr der N-Einbau in das Si-Substrat und damit einhergehend die Defektbildung im Si die Ursache der asymmetrischen Verbreiterung. Wie schon ausgeführt ist dieser N-Einbau in Si geringer als bei GaAs-Substraten. Die geringere Asymmetrie der Si-LO/TO-Moden ist somit im Einklang mit den anderen gefundenen Ergebnissen.

Der mittlere Teil von Abb. 4.4.17 zeigt die Frequenz der GaN-A<sub>1</sub>/LO-Mode bei Probe E mit zunehmender GaN-Schichtdicke. Obwohl die Werte stark streuen, ist die Tendenz einer Zunahme der Frequenz um ca.  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  beim Wachstum der 250 nm dicken GaN-Schicht zu verzeichnen. Dies ist geringer gegenüber der Verschiebung der entsprechenden Phononmode der Probe D, aber größer als bei der gleichen Mode von Probe C ohne GaN-Pufferschicht. Weiterhin ist die HWB der GaN-A<sub>1</sub>/LO-Mode bei Probe E wie bei Probe D weitestgehend konstant für alle Schichtdicken (dargestellt im unteren Teil von Abb. 4.4.17). Sie variiert zwischen  $30 \text{ cm}^{-1}$  und  $34 \text{ cm}^{-1}$ . Die Frequenz und die HWB der A<sub>1</sub>/LO-Mode zeigen so eine ähnliche Entwicklung mit zunehmender Schichtdicke wie die entsprechende Phononmode bei Probe D, die mit einer GaN-Pufferschicht hergestellt wurde. Vergleichsweise müssen sich so Verspannung und Defektdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke wie bei Probe D entwickeln. Hingegen ist die HWB im Mittel  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  geringer als bei Probe D und entspricht mehr dem Wert der HWB der A<sub>1</sub>/LO-Mode für dicke GaN-Schichten auf einem GaAs-Substrat ohne Pufferschicht (Probe C).

Auch hier wird die GaN-Pufferschicht wieder dafür verantwortlich gemacht, daß die GaN-Schicht zunächst verspannt auf dem Si-Substrat aufwachsen kann und dann erst mit zunehmender Schichtdicke völlig relaxiert. Dabei korrespondiert die geringere Verschiebung der Modenfrequenz (im Vergleich zu Probe D) mit der geringen Verspannung im Si-Substrat. Wie bei Probe D verändert sich die kristalline Qualität der GaN-Schicht während des Wachstums nur unmaßgeblich. Die Defektdichte in der Schicht der Probe E ist auch geringer gegenüber den auf GaAs gewachsenen GaN-Schichten, was einerseits an der relativ kleinen HWB zu erkennen ist. Des weiteren liegen auch die Phononfrequenzen der A<sub>1</sub>/LO-Moden von Probe E oberhalb der bei den anderen Proben gefundenen Frequenzen; d.h. daß durch die geringe Defektdichte in der GaN-Schicht der Probe E die Abnahme der Phononfrequenz der A<sub>1</sub>/LO-Mode, wie es durch das SCM für stark gestörte Kristallgitter beschrieben wird, bei allen drei Proben am geringsten ist. Die GaN-Schicht der Probe E wird daher auch am wahrscheinlichsten eine reine wurzitische Kristallphase besitzen. Dies ist damit konsistent, daß auf der Si(111)-Oberfläche ein hexagonales Wachstum des GaN deutlich bevorzugt wird.

Es wurde gezeigt, daß die Verwendung unterschiedlicher Substrate sowie unterschiedlicher Startbedingungen des Wachstums (z.B. durch Pufferschicht bei  $T < T_g$ ) die Substratmorphologie beeinflusst, von der wiederum Schichtverspannungen, die Kristallphasen und die strukturelle Qualität der GaN-Schicht abhängen. Bei allen Proben konnte anhand der Frequenzverschiebung der GaAs-LO- sowie Si-LO/TO-Phononmoden ein Einbau von Stickstoffradikalen und von GaN in die Substrate festgestellt werden. Dies führt zu einer kompressiven Verspannung der Substratoberfläche und verändert die Substratmorphologie.

Dieser Prozeß setzt sich solange fort bis ungefähr 50 nm GaN auf dem Substrat abgeschieden worden sind.

Durch Verwendung einer GaN-Pufferschicht zu Beginn der GaN-Abscheidung, hergestellt bei einer Temperatur  $T < T_g$ , kann dieser Prozeß und die Verspannung reduziert werden. Ebenso ist der Einbau der Stickstoffradikale und des GaN in ein Si-Substrat geringer. Die Pufferschicht verursacht jedoch eine verlangsamte GaN-Abscheidung und erst mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Wachstumsrate zu. Eine GaN-Schicht kann auf solch einer Pufferschicht zunächst verspannt abgeschieden werden, relaxiert aber mit zunehmender Schichtdicke, wie anhand der GaN-A<sub>1</sub>/LO-Mode während des Raman-Monitorings überprüft werden kann. Auf einem GaAs-Substrat ohne diese Pufferschicht wächst das GaN von Beginn des Wachstums unverspannt auf. Ebenso ist die Wachstumsrate zu Beginn der GaN-Deposition größer als bei dicken Schichten. Die kristalline Qualität dieser Schicht ist jedoch am Interface geringer als für dicke Schichten ( $> 200$  nm).

Eine GaN-Schicht mit relativ guten strukturellen Qualität und in hexagonalen Phase konnte auf dem Si(111)-Substrat abgeschieden werden. Die Schichtqualität für Proben auf GaAs-Substraten ist geringfügig schlechter, was darauf zurückgeführt wird, daß kubische GaN-Kristalle die weitestgehend wurzitisches GaN-Schicht durchsetzen.



## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden im wesentlichen Schichten aus  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  und stickstoffdotierten  $\text{ZnSe:N}$  sowie GaN-Schichten auf GaAs(100)- und Si(111)-Substraten untersucht. Zudem wurde die Nitridierung von GaAs(100) mittels atomaren Stickstoffs durchgeführt. Weitere Untersuchungen wurden an a-As/GaAs(100)-Substraten und an a-Se/ZnSe/GaAs(100)-Heterostrukturen vorgenommen. Ebenso wurde die Deposition, Kristallisation und Desorption von Sb behandelt.

Der Schwerpunkt lag in der Charakterisierung der Kristall- und Grenzflächeneigenschaften durch Analyse von Verspannungen der Schichten und der Substratmaterialien, der chemischen Zusammensetzung und der strukturellen Ordnung der Kristalle sowie durch Untersuchungen des Einbaus von Fremdatomen wie Stickstoffradikale zur Dotierung der Kristalle.

Die Experimente wurden in einem Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Das Schichtwachstum wurde mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) durch Verdampfung der Ausgangsmaterialien in Knudsen-Zellen ausführt. Die Erzeugung des atomaren Stickstoffs, das zur Herstellung von GaN- und ZnSe:N-Schichten sowie zur GaAs-Nitridierung benötigt wird, findet über eine Hochfrequenz(rf)-Plasmaquelle statt. Die MBE-Kammer wurde derart konzipiert, daß die Möglichkeit besteht, Raman-Spektren von einer Probe direkt während der Epitaxie aufzeichnen zu können, ohne den Wachstumsprozeß unterbrechen zu müssen.

Neben dem Raman-Monitoring der Schichtherstellung wurden mit der vorliegenden Versuchsanordnung auch temperaturinduzierte Resonanzmessungen der Raman-Streuung durchgeführt. Durch Variation der Probertemperatur kann die Bandlücke  $E_0(T)$  des Halbleiters mit der gewählten Anregungsenergie des Laserlichts in Übereinstimmung gebracht werden. In diesem Temperaturbereich findet dann die resonante Raman-Streuung statt. Dabei wurden zur Anregung der Proben Linien der  $\text{Ar}^+$ - bzw.  $\text{Kr}^+$ -Laser verwendet. Diese Untersuchungen wurden an  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}(100)$ -Heterostrukturen vorgenommen.

Anhand dieser temperaturinduzierten Raman-Resonanzmessungen konnte eine Verschiebung der Bandlückenenergie  $E_0$  bedingt durch die kompressive bzw. tensile Verspannung in den  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten ( $0.05 \leq x \leq 0.31$ ) ermittelt werden. Weiterhin konnte die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke  $E_0(T)$  für  $20^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$  von diesen  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bestimmt werden. Signifikant ist der Streumechanismus vom Schwefelgehalt  $x$  der Schichten abhängig. Für  $x \geq 0.16$  handelt es sich um eine resonante störstelleninduzierte Streuung mit einer reinen auslaufenden Resonanz, d.h. die Resonanz findet über das gestreute Licht statt. Für geringere Schwefelkonzentrationen handelt es sich um einen intrinsischen Streumechanismus und die Resonanz ist eine Mischung aus auslaufender und einlaufender Resonanz, d.h. resonante Streuung findet auch über das einfallende Laserlicht statt.

Beim *in situ*- und *online*-Raman-Monitoring wurde im wesentlichen resonante Raman-Streuung verwendet, um schon Schichten mit geringen Dicken (ca. 10 nm) detektieren zu können. Die gleichzeitige Untersuchung von Schicht und Substrat war entsprechend der Eindringtiefe des anregenden Laserlichtes bei den meisten Experimenten möglich. Dies ist ein erheblicher Vorteil gegenüber anderen *in situ*-Untersuchungsmethoden von Oberflächen, die nur wenige Monolagen einer Probe untersuchen können. Zudem wird häufig eine Fabry-Perot-Interferenz der Intensität der Phononmoden beobachtet, die davon zeugt, daß während des Wachstums die Schichtoberfläche und die Grenzfläche zum Substrat stets planparallel zueinander sind. Aus dieser Interferenz kann die Wachstumsrate, Absorption und der komplexe Brechungsindex des wachsenden Schicht ermittelt werden. Bei einer Deposition mit opaken Materialien wie z.B. Sb kann die Wachstumsrate aus der exponentiellen Abnahme der Intensität der Phononmoden des Substrates ermittelt werden.

Bei den meisten hier durchgeführten Wachstumsexperimenten wurde als Substrat a-As/GaAs(100), dessen amorphe As-Schicht vor der Epitaxie unter UHV-Bedingungen thermisch desorbiert wurde (Decapping), benutzt. Die anschließende Epitaxie wurde in der Regel dann auf der c(4×4)-Oberflächenrekonstruktion des GaAs(100) durchgeführt. Aus dem Raman-Monitoring eines solchen Decappings zeigte sich, daß während 10-minütiger Temperung bei 430°C, das a-As vollständig desorbiert werden konnte, ohne daß es einen Phasenübergang vollzieht.

Im Gegensatz zum As-Decapping wurde bei der thermischen Desorption von a-Se auf einer ZnSe/GaAs(100)-Heterostruktur ein davon abweichendes Verhalten verzeichnet. Ein Phasenübergang des Se von seinem amorphen Zustand in den kristallinen Zustand des trigonalen Se wurde zwischen 90°C und 100°C beobachtet. Die Desorption des Se setzt bei 130°C ein und das Se ist bei einer Temperatur von 150°C vollständig von der Probenoberfläche entfernt.

Anschließend fand eine Sb-Deposition auf einer derart präparierten ZnSe/GaAs-Probe bei Raumtemperatur (RT) statt. Sb wird dabei zunächst nur amorph abgeschieden und bei einer kritischen Schichtdicke von 13.5 nm kristallisiert Sb. Dies wurde durch eine schlagartige Änderung der Raman-Spektren verzeichnet. Zwei neue Moden bei 117 cm<sup>-1</sup> und 155 cm<sup>-1</sup>, die der E<sub>g</sub>-Mode bzw. A<sub>1g</sub>-Mode des trigonalen Sb zugeordnet werden, waren dabei zu erkennen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit kritischen Schichtdicken der Sb-Kristallisation, die unter Verwendung anderer Substrate gefunden wurden. Eine anschließende thermische Desorption des Sb ergab, daß durch eine Temperung der Probe bei 280°C die 13.5 nm dicke Sb-Schicht innerhalb von 30 min völlig desorbiert wird. Auffällig war dabei, daß aufgrund der hohen Si-Dotierung des GaAs, das Si an die Grenzfläche der ZnSe/GaAs-Heterostruktur segregiert und dort Cluster bildet. Diese Clusterbildung konnte anhand der asymmetrisch verbreiterten Si-LO/TO-Mode beobachtet werden, die im Laufe der Temperung an Intensität zunahm und auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur noch weiterhin beobachtet werden konnte.

Beim Wachstum von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  kann man sich zur Bestimmung des Schwefelgehalts  $x$  zu Nutze machen, daß dieser anhand der  $\text{ZnSe}$ -ähnlichen ( $\text{LO}_1$ ) und  $\text{ZnS}$ -ähnlichen ( $\text{LO}_2$ ) Phononmoden gemäß dem *Modified Random-Element-Isodisplacement* (MREI)-Modell [cha68,hay91] bestimmt werden kann. Dabei wurde hier in der Arbeit festgehalten, daß auch noch für pseudomorph gespannte  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}$ -Heterostrukturen der Schwefelgehalt nicht der absoluten Frequenzposition von  $\text{LO}_1$  und  $\text{LO}_2$  entnommen, sondern aus der Frequenzdifferenz ( $\text{LO}_2 - \text{LO}_1$ ) abgelesen werden kann. Deutlich war zu erkennen, daß für einen gegebenen Schwefelgehalt  $x$  die Differenz zwischen den jeweiligen Moden ( $\text{LO}_2 - \text{LO}_1$ ) sowohl in erster als auch in zweiter Ordnung identisch sind.

Das Wachstum von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  wurde für verschiedene Wachstumstemperaturen ( $\text{RT} \leq T \leq 270^\circ\text{C}$ ) und Schwefelkonzentrationen ( $0.12 \leq x \leq 0.28$ ) durchgeführt. Es konnten schon für die Deposition bei RT Schichten mit guter struktureller Qualität erzeugt werden. Schichten konnten ab einer Schichtdicke von 11 nm beobachtet werden und in allen Fällen wurde deutlich die resonante Streuung sowohl der ersten als auch zweiten Ordnung der  $\text{LO}$ -Phononen verzeichnet. Bei allen Proben wurde keine signifikante Änderung der Stöchiometrie zwischen Se und S mit zunehmender Schichtdicke festgestellt ( $\Delta x = \pm 0.01$ ). Jedoch weisen  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bei Wachstum unter ständiger Anregung mit Laserlicht oberhalb von  $E_0$  eine photoinduzierte Se-Desorption auf, die bei unbeleuchteten Proben nicht auftrat. Die Relaxation der Verspannung der Schicht mit zunehmender Schichtdicke konnte nicht explizit beobachtet werden. Es wurden aber anhand von Verschiebungen der  $\text{LO}_1$ -Modenfrequenz Anzeichen gefunden, daß für eine 500 nm dicke  $\text{ZnS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$ -Schicht hergestellt bei  $270^\circ\text{C}$  die kritische Schichtdicke um 200 nm liegt. Daher wurde angenommen, daß ähnlich wie bei  $\text{ZnSe}$  das Modell zur Berechnung der kritischen Schichtdicke nach Matthews und Blakeslee [mat74] zu geringe und das Modell nach People und Bean [peo85] zu große Werte für  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten angeben.

Zudem konnte bei der gleichen Probe mit zunehmender Schichtdicke eine signifikante Abnahme der Halbwertsbreite (HWB) und Asymmetrie der Linienform der  $\text{LO}_1$ -Mode beobachtet werden, die bei der  $\text{LO}_2$ -Mode nicht auftrat. Dies wurde jedoch auf eine Verbesserung der Schichtqualität anstatt eines inhomogenen Schwefeleinbaus zurückgeführt. Daraus wurde geschlossen, daß das MREI-Modell nur bedingt angewendet werden kann, wenn zusätzlich strukturelle Defekte wie Versetzungen in der Schicht auftreten. Weiterhin wurden die komplexen Brechungsindizes für die  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bestimmt.

Um den Einfluß der Stickstoffdotierung auf das Wachstum von  $\text{ZnSe:N}$  zu studieren, wurde ein Vergleich zwischen undotiertem  $\text{ZnSe}$  sowie  $\text{ZnSe}(\text{N}_2)$ , das unter Verwendung eines  $\text{N}_2$ -Flusses aus der rf-Quelle, ohne das Plasma zu zünden, hergestellt wurde, und  $\text{ZnSe:N}$  angestellt. Auffälligstes Merkmal dieses Vergleichs war, daß die  $\text{ZnSe-2LO}$ -Mode der  $\text{ZnSe:N}$ -Probe nur eine geringe Intensität besaß und das  $2\text{LO}/\text{LO}$ -Verhältnis wesentlich geringer ausfiel als bei den beiden anderen Proben. Ein Einfluß auf das Wachstum und die

Schichtqualität durch den molekularen Stickstoff hingegen konnte bei der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Schicht nicht festgestellt werden. Ebenso hängt die Wachstumsrate davon ab, ob eine ZnSe-Schicht mittels N-Plasma dotiert wird oder nicht. Bei der undotierten Probe sowie der ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe wurde eine moderate Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit festgestellt, hingegen nimmt sie bei ZnSe:N während der Deposition stetig zu. Als Ursache wird einerseits eine Verschlechterung der Oberflächenmorphologie des GaAs-Substrates bedingt durch einen Eintrag von Stickstoffradikalen gesehen, die die anfängliche Abscheidung von ZnSe erschwert. Andererseits ist die spätere ZnSe:N-Schicht amorph, so daß sich der Wachstumsmechanismus wesentlich von epitaktischen Schichten unterscheidet. Ein hoher Stickstoffeinbau auf Gitterfehlplätzen wurde dabei festgestellt, der zu einer Kompensation der freien Ladungsträger führt. Ebenso findet ein Stickstoffeinbau im GaAs-Substrat statt, schätzungsweise mit einer Konzentration von  $7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Hingegen konnte bei der undotierten ZnSe-Schicht ein epitaktisches Wachstum beobachtet werden und die kritische Schichtdicke bei ca. 120 nm wurde durch die Verschiebung der LO-Mode ermittelt.

Das amorphe Wachstum von ZnSe:N führte auch zu einer höheren optischen Absorption in der Schicht als bei den beiden anderen Proben. Eine photoinduzierte Se-Desorption konnte weiterhin festgestellt werden. Die ZnSe:N-Probe zeigte jedoch kein Resonanzmaximum bei temperaturinduzierten Raman-Resonanzmessungen. Die Intensität der Raman-Streuung ist bei dieser Probe im wesentlichen durch die optische Absorption des Lichtes in der Schicht bestimmt.

Unter Verwendung eines elektrischen Feldes wurden die Stickstoffionen, die ebenso in der rf-Plasmaquelle erzeugt werden, abgelenkt. Es wurde festgestellt, daß ionisierter Stickstoff keinen wesentlichen Einfluß auf das ZnSe:N-Wachstum hatte. Es wird angenommen, das neutrale Stickstoffradikale das amorphe Wachstum von ZnSe:N verursachen.

Bei der Nitridierung von GaAs(100) bei 600°C wurde ebenso ein Stickstoffeinbau unter Bildung einer kompressiven Verspannung im GaAs beobachtet. Dabei wurden an der Oberfläche des GaAs GaN-Kristalle und As-Cluster gebildet, die erheblich die Oberflächenmorphologie des GaAs zerstört haben.

Das Wachstum von GaN wurde auf GaAs(100)- und Si(111)-Substraten durchgeführt. Es wurden Vergleiche angestellt zwischen Wachstum mit und ohne Nitridierung des Substrates sowie mit einer Pufferschicht, die bei einer geringeren Temperatur hergestellt wurde als die anschließende GaN-Abscheidung. Auf nitridierten GaAs(100) schied sich das GaN nur in der hexagonalen Phase ab. Ohne Nitridierung des Substrates entsteht eine Mischphase aus kubischen und hexagonalen GaN-Kristallen mit hoher Defektdichte. Auf dem Si(111)-Substrat wurde GaN auch nur in der hexagonalen Phase abgeschieden. Bei allen Proben konnte anhand der Frequenzverschiebung der GaAs-LO- sowie Si-LO/TO-Phononmoden ein Einbau von Stickstoffradikalen und von GaN in die Substrate festgestellt werden. Dies führte zu einer Veränderung der Substratmorphologie und kann eine kompressive Verspannung in der Substratoberfläche bilden. Diese Verspannung wächst an, bis ca. 50 nm GaN

abgeschieden wurde. Die Verwendung der genannten Pufferschicht reduziert den Eintrag von Stickstoffradikale ins Substrat und die Verspannung der Substratoberfläche fällt geringer aus. Beim Wachstum von GaN-Schichten wurde keine photoinduzierte Desorption von GaN beobachtet. Trotzdem verändert sich die GaN-Wachstumsrate mit zunehmender Schichtdicke. Die Pufferschichten verursachten eine verlangsamte GaN-Abscheidung und erst mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Wachstumsrate zu. Eine GaN-Schicht konnte auf solch einer Pufferschicht zunächst verspannt abgeschieden werden, relaxiert aber mit zunehmender Schichtdicke. Auf einem GaAs-Substrat ohne diese Pufferschicht wächst das GaN von Beginn des Wachstums unverspannt auf. Ebenso ist die Wachstumsrate zu Beginn der GaN-Deposition größer als bei dicken Schichten. Die kristalline Qualität dieser Schicht ist jedoch am Interface geringer als für dicke Schichten ( $> 200$  nm).

## 6 Anhang

### A. Zusammenhang zwischen Wachstumsparametern und -raten

Die in Kap. 4.3.2 verglichenen ZnSe-Proben wurden mit teilweise unterschiedlichen Wachstumsparametern wie Effusionszellentemperatur ( $T_Q$ ) und Prozeßdruck ( $p_{MBE}$ ) hergestellt. Durch eine einfache Abschätzung mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann das an der Substratoberfläche angebotene ZnSe in Abhängigkeit von  $T_Q$  und  $p_{MBE}$  angegeben werden. Somit kann eine Vergleichbarkeit erzielt werden, die es ermöglicht, die Wachstumsraten, die über eine Simulation der Intensitätsmodulationen der Raman-Spektren ermittelt wurden, besser in Relation zu setzen. Da hier in dem speziellen Fall die gleichen Substrattemperaturen gewählt wurden, wird der Haftquotient  $H=1$  der deponierten Teilchen gesetzt. Sodann entspricht die angebotene Teilchenanzahl am Substrat direkt der Wachstumsrate.

Die mittlere freie Weglänge  $l$  eines Teilchens (ZnSe) in einem Gas ( $N_2$ ) ist von der Teilchendichte des Gases  $n$  sowie von dem gesamten Stoßquerschnitt  $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$  abhängig, wobei  $r_1$  und  $r_2$  die entsprechenden Teilchenradien darstellen [ger82]

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} . \quad (A1)$$

Der Stoßquerschnitt hängt nur von den beteiligten Teilchensorten ab und wurde hier über die Radien für  $N_2$ -Moleküle ( $r_1 = 1.871 \text{ \AA}$  [hen94]) und ZnSe-Moleküle ( $r_2 \approx 2.45 \text{ \AA}$ ; Abstand im kubischen Kristall [LB82]) auf  $5.866 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  abgeschätzt. Die Teilchendichte hängt über das ideale Gasgesetz direkt mit dem Druck  $p_{MBE}$  zusammen:  $p_{MBE} = nk_B T$  ( $k_B$ : Boltzmann-Faktor). Daher ist die mittlere freie Weglänge bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar um den Faktor  $10^5$  größer als bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar. Bei einem Druck von  $10^{-4}$  mbar und einer Temperatur der UHV-Kammer  $T=300 \text{ K}$  ist die mittlere freie Weglänge eines ZnSe-Moleküls ca. 0.5 m. Es kann weiterhin abgeleitet werden [ger82], daß von den anfänglich  $N_0$  Teilchen in einem Molekularstrahl nach einer Wegstrecke  $L$  (Zelle — Substrat hier  $\sim 10 \text{ cm}$ ) durch ein anderes Gas sich dann nur noch

$$N = N_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot L} \quad (A2)$$

in dem Strahl befinden.  $N_0$  ist aber durch den Dampfdruck  $p_D(T_i)$  und somit über die Temperatur der Knudsen-Zelle  $T_i$  bestimmt. Der Teilchenfluß  $\phi$  pro Sekunde aus einer Knudsen-Zelle ist durch die Gleichung

$$\phi = \frac{p_D(T_i) \cdot A}{\pi \cdot L^2 \sqrt{2\pi \cdot M k_B T}} \quad (A3)$$

gegeben [lüt98; S.50]. Hierbei ist  $A$  die Fläche der Austrittsöffnung der Knudsen-Zelle und  $M$  das Molekulargewicht des zu verdampfenden Materials. Für unterschiedliche

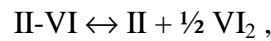
Quellentemperaturen  $T_i$  kann über (A3) das Verhältnis der aus der Effusionszelle kommenden Teilchen bestimmt werden.

$$\frac{N_0(T_1)}{N_0(T_2)} = \frac{p_D(T_1) \cdot \sqrt{T_2}}{p_D(T_2) \cdot \sqrt{T_1}} . \quad (\text{A4})$$

Aus (A2) und (A4) sowie der entsprechenden Teilchendichte  $n_i$  in der UHV-Kammer kann die Anzahl der am Substrat ankommenden Teilchen  $N_i$  für unterschiedliche  $T_i$  wie folgt ins Verhältnis gesetzt werden:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{p_D(T_1) \cdot \sqrt{T_2}}{p_D(T_2) \cdot \sqrt{T_1}} \cdot e^{-\sigma \cdot (n_1 - n_2) \cdot L} . \quad (\text{A5})$$

Da ZnSe ähnlich wie andere II-VI-Verbindungen über einen weiten Temperaturbereich stöchiometrisch verdampft [gol63]



kann  $p_D$  aus der Summe der einzelnen Partialdrücke der Elemente ( $p_{\text{Zn}}$  und  $p_{\text{Se}}$ ) bestimmt werden ( $p_D = 2 p_{\text{Zn}} + p_{\text{Se}}$ ). Für die Dampfdrücke wurden die in Ref. [hen94] wiedergegebene Dampfdruckkurve für Zn und die Tabellenwerte für Se herangezogen ( $p_{\text{Zn}}(T_1=770^\circ\text{C}) = 2.7 \times 10^4$  Pa,  $p_{\text{Zn}}(T_2=720^\circ\text{C}) = 0.9 \times 10^4$  Pa,  $p_{\text{Se}}(770^\circ\text{C}) \approx 2.6 \times 10^5$  Pa und  $p_{\text{Se}}(720^\circ\text{C}) \approx 1.5 \times 10^5$  Pa). Die Ergebnisse für die drei Proben aus Kap. 4.3.2 werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und mit den entsprechenden Verhältnissen der Wachstumsraten im Anfangsstadium der Epitaxie bzw. der unbeleuchteten Schichtbereiche verglichen.

$\frac{\text{Probe1}}{\text{Probe2}}$	Teilchenverhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ im Molekularstrahl am Probenort nach (A5)	Verhältnis der Wachstumsraten zu Beginn der Epitaxie aus Tab. 4.3.2	Verhältnis der Wachstumsraten für unbeleuchtete Schicht- bereiche
$\frac{\text{ZnSe(undot.)}}{\text{ZnSe:N}}$	1.53	1.5	1.4
$\frac{\text{ZnSe(undot.)}}{\text{ZnSe(N}_2\text{)}}$	2.42	3.7	4.0
$\frac{\text{ZnSe:N}}{\text{ZnSe(N}_2\text{)}}$	1.58	2.5	2.8

**Tab. A1:** Vergleich der Wachstumsraten für die unter Kap. 4.3.2 beschriebenen ZnSe-Proben relativ zueinander – bestimmt aus der kinetischen Gastheorie sowie aus dem Raman-Monitoring und Reflexionsmessungen.

Hierbei handelt es sich zwar um eine relativ grobe Abschätzung. Trotzdem erhält man eine sehr gute Übereinstimmung für die verschiedenen Verhältnisse bei  $\frac{ZnSe(undot.)}{ZnSe:N}$ . Hier spielt aufgrund der gleichen Knudsen-Zellen-Temperatur nur die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Molekularstrahl eine Rolle. D.h., daß die kleinere anfängliche Wachstumsrate bei der ZnSe:N-Probe (vgl. Tab. 4.1) im wesentlichen durch den höheren Druck in der UHV-Kammer bestimmt ist. Für die beiden anderen Verhältnisse der Wachstumsraten geht der Temperaturunterschied der Knudsen-Zellen in die Berechnung von  $N_1/N_2$  ein. Da der Dampfdruck für Se nur sehr ungenau bestimmt werden konnte, besteht daher eine Abweichung zu den entsprechenden Ratenverhältnissen, die aus den optischen Experimenten ermittelt wurden. Aber auch nach der kinetischen Gastheorie ist deutlich zu erkennen, daß für die ZnSe(N<sub>2</sub>)-Probe die kleinste Wachstumsrate erwartet wird.



# Literaturverzeichnis

- [ada91]: S. Adachi, T. Taguchi, Phys. Rev. **B 43**, 9569 (1991)
- [ada96]: S.D. Adamson, B.K. Han, R.F. Hicks, Appl. Phys. Lett. **69**, 3236 (1996)
- [adl85]: D. Adler in *Physical Properties of Amorphous Materials*, Hrsg. D. Adler, B.B. Schwartz, M.C. Steele, Plenum Press, New York, 1985
- [all81]: P.B. Allen, M. Cardona, Phys. Rev. **B 23**, 1495 (1981)
- [all83]: P.B. Allen, M. Cardona, Phys. Rev. **B 27**, 4760 (1983)
- [ami75]: L.K. Aminov, Phys. Rev. **B 12**, 3490 (1975)
- [ana97]: E. Anastassakis, J. Appl. Phys. **81**, 3046 (1997)
- [ash68]: M. Ashkin, J.H. Parker jr., D.W. Feldman, Solid State Commun. **6**, 343 (1968)
- [asp75]: D.E. Aspnes, A.A. Studna, Appl. Opt. **14**, 220 (1975)
- [asp83]: D.E. Aspnes, A.A. Studna, Phys. Rev. **B 27**, 985 (1983)
- [azu96]: T. Azuhata, T. Matsunaga, K. Shimada, K. Yoshida, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura, Physica B **219/220**, 493 (1996)
- [bal83]: M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Phys. Rev. **B 28**, 1928 (1983)
- [ban92]: B.A. Banse, J.R. Creighton, Appl. Phys. Lett. **60**, 856 (1992)
- [ban97]: J. Bandet, K. Aguir, D. Lollman, A. Fennouh, H. Carchano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 11 (1997)
- [bau93]: S. Bauer, H. Berger, P. Link, W. Gebhardt, J. Appl. Phys. **74**, 3916 (1993)
- [bau96]: G. Bauer, W. Richter (Hrsg.), *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [beh96]: D. Behr, J. Wagner, J. Schneider, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **68**, 2404 (1996)
- [ber86]: J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. **B 34**, 5992 (1986)
- [bil79]: H. Bilz, W. Kress, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Springer Series in Solid-State Science 10, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979
- [bra67]: O. Brafman, I.F. Chang, G. Langyel, S.S. Mitra, E. Carnall jr., Phys. Rev. Lett. **19**, 1120 (1967)
- [bro83]: M.H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids I*, Topics in Applied Physics Vol. 8, 2. Aufl., Hrsg. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983
- [bro85]: I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 22. Aufl., S. 620, Hrsg. G. Grosche, V. Ziegler, D. Ziegeler, Gemeinschaftsausgabe Verlag Nauka, Moskau und BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1985
- [bub84]: A. Bubenzer, P. Koidl, Applied Optics **23**, 2886 (1984)
- [cam86]: I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Comm. **58**, 739 (1986)
- [can89]: A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona, Phys. Rev. B **39**, 8388 (1989)
- [car82]: M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*, Topics in Applied Physics, Vol. 50, Hrsg. M. Cardona, G. Günterodt, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- [cer72]: F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona, Phys. Rev. **B 5**, 580 (1972)
- [cha68]: I.F. Chang, S.S. Mitra, Phys. Rev. **172**, 924 (1968)
- [che66]: Y. S. Chen, W. Shockley, G.L. Pearson, Phys. Rev. **151**, 648 (1966)
- [cho96]: S.H. Cho, U. Tanaka, K. Hata, T. Maruyama, K. Akimoto, Japan. J. Appl. Phys. **35**, L644 (1996)
- [dam66]: T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. **142**, 570 (1966)
- [dem96]: F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, O. Briot, B. Gil, R.-L. Aulombard, MRS Internet Journal / Nitride Semicon. Res. Vol. **1**, Article 23, <http://nsr.mij.mrs.org/1/23>
- [dem97]: F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, C. Meny, O. Briot, R.L. Aulombard, J. Appl. Phys. **82**, 1305 (1997)
- [dlr95]: DLR, 'Statusbericht 1995', Institut für Technische Physik/DLR, Stuttgart, Kap. 3.1.3
- [dov93]: M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [dre94]: D. Drews, "Charakterisierung des Wachstums von Halbleiter-Heterostrukturen durch Online-in-situ-Ramanspektroskopie, dargestellt an zwei Schichtsystemen (CdTe/InSb und ZnSe/GaAs)", Dissertation, Verlag Dr. Köster, Berlin, 1994
- [dre94a]: D. Drews, M. Langer, W. Richter, D.R.T. Zahn, phys. stat. sol. (a) **145**, 491 (1994)
- [dre97]: D. Drews, A. Schneider, D.R.T. Zahn, J. Vac. Sci. Technol. B **15** (1997) 1128

- [ess96]: N. Esser, J. Geurts, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, S.159, Eds. G. Bauer, W. Richter, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [fox90]: C.T. Foxon, B.A. Joyce, in *Growth and Characterisation of Semiconductors*, Hrsg. R.A. Stradling, P.C. Klipstein, IOP Publishing Ltd., Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York, 1990
- [frö54]: H. Frölich, *Adv. Phys.* **3**, 325 (1954)
- [fuc91]: G. Fuchs, P. Melinon, F. Santos Aires, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Hoareau, *Phys. Rev.* **44**, 3926 (1991)
- [fuk94]: R. Fukasawa, S. Perkowitz, *Phys. Rev.* **B 50**, 14119 (1994)
- [fuk96]: R. Fukasawa, S. Perkowitz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 132 (1996)
- [gai91]: J.M. Gaines, *Mater. Sci. Engng. B* **9**, 201 (1991)
- [gar94]: A. García-Cristóbal, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona, *Phys. Rev.* **B 49**, 13430 (1994)
- [gar96]: A. García-Cristóbal, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, W. Limmer, *phys. stat. sol. (b)* **196**, 443 (1996)
- [ger82]: Gerthsen, Kneser, Vogel, *Physik - Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*, S. 179f., 14. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1982
- [geu93]: J. Geurts, *Analysis of band bending at III-V semiconductor interfaces by Raman spectroscopy*, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 1 (1993)
- [gol63]: P. Goldfinger, M. Jeunehomme, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2851 (1963)
- [gri95]: E. Griebel, G.F. Schotz, C. Birzer, W. Kerner, T. Reisinger, B. Hahn, W. Gebhardt, *Acta Physica Polonica A* **88**, 995 (1995), 24th International School of Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, Poland, 27 May-2 June 1995
- [gui92]: F.E.G. Guimarães, *Untersuchungen zur Photolumineszenz von  $Al_xGa_{1-x}As$  / GaAs - Heterogrenzflächen aus der metallorganischen Gasphasenepitaxie*, Dissertation, Duisburg, 1990, Aachen P. List, 1992
- [gut90]: J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek, *phys. stat. sol. (a)* **120**, 11 (1990)
- [har70]: T.R. Hart, R.L. Aggarwal, B. Lax, *Phys. Rev.* **B 1**, 638 (1970)
- [har96]: B. Harbecke, B. Heinz, V. Offermann, W. Theiß, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductors Layers*, Hrsg. G. Bauer, W. Richter, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, etc., 1996
- [has80]: M. Hashimoto, T. Niiziki, K. Kambe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 21 (1980)
- [hau96]: E. Haufler in *Niederenergetische Elektronen- und Protonen-Transfer Prozesse*, Dissertation, TU Chemnitz-Zwickau, 1996
- [hay91]: K. Hayashi, N. Sawaki, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 501 (1991)
- [hec85]: R. Heckingbottom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 572 (1985)
- [hei92]: K. Heime, in *Elektronische Bauelemente*, Vorlesungsskript an der RWTH Aachen, Inst. für Halbleitertechnik, Lehrstuhl I, 1992
- [hen94]: M. Henzel, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, S. 37, 2. Aufl., Teubner 1994
- [her97]: I. Hernández-Calderón, E. López-Luna, J. Luyo, M. Meléndez-Lira, O. de Melo, P. Díaz, L. Hernández, J. Fuentes, R. León, H. Sitter, *J. Crystal Growth* **175/176**, 571 (1997)
- [heu91]: M. Heuken, J. Söllner, W. Bettermann, K. Heime, B. Bollig, E. Kubalek, *Mat. Sci. Eng.* **B9**, 189 (1991)
- [heu92]: M. Heuken, J. Söllner, F.E.G. Guimarães, K. Marquardt, K. Heime, *J. Crystal Growth* **117**, 336 (1992)
- [hiz78]: V.V. Hizhnyakov, A.V. Sherman, *phys. stat. sol. (b)* **85**, 51 (1978)
- [hok91]: W.E. Hoke, P.J. Lemonias, D.G. Weir, *J. Crystal Growth* **111**, 1024 (1991)
- [hov95]: J.M. van Hove, G.J. Cosimini, E. Nelson, A.M. Wowchak, P.P. Chow, *J. Crystal Growth* **150**, 908 (1995)
- [iba88]: H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik - eine Einführung in die Grundlagen*, 2. überarb. u. erw. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg, 1988
- [III97]: D. Finch (Hrsg.), *III-Vs Review* **10**, 12 (1997)
- [irm96]: G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke, *phys. stat. sol. (b)* **195**, 85 (1996)
- [jac97]: K. Jackson, M.R. Pederson, D. Porezag, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, *Phys. Rev.* **B 54**, 2863 (1996)
- [jan93]: J.C. Jans, J. Petruzzello, J.M. Gaines, D.J. Olego, *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* **1985**, 260 (1993), International Symposium Physical Concepts and Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II, Trieste, Italy, 24-27 May 1993
- [jen89]: D.W. Jenkins, J.D. Dow, *Phys. Rev.* **B 39**, 3317 (1989)
- [jus81]: B. Jusserand, J. Sapriel, *Phys. Rev.* **B 24**, 7194 (1981)
- [kam94]: A. Kamata, *J. Cryst. Growth*, **145**, 557 (1994)
- [kan88]: T. Kanda, I. Suemune, K. Yamada, Y. Kan, M. Yamanishi, *J. Crystal Growth* **93**, 662 (1988)
- [kan92]: Y. Kanemitsu, A. Yamamoto, H. Matsue, Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1330 (1992)
- [kik94]: A. Kikuchi, H. Hoshi, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1)* **33**, 688 (1994)
- [kim97a]: K. Kimura, S. Miwa, T. Yasuda, L.H. Kuo, C.G. Jin, K. Tanaka, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 81 (1997)

- [kim97b]: K. Kimura, S. Miwa, H. Kajiyama, T. Yasuda, L.H. Kou, C.G. Jin, K. Tanaka, T. Yao, Appl. Phys. Lett. **71**, 485 (1997)
- [kis96]: C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J.W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis, Phys. Rev. **B 54**, 17745 (1996)
- [kle66]: P.G. Klemens, Phys. Rev. **148**, 845 (1966)
- [kle73]: M.V. Klein, Phys. Rev. **B 8**, 919 (1973)
- [kle83]: M.V. Klein, *Light Scattering in Solids I*, S. 150, 2. Aufl., in "Topics in Applied Physics" Bd. 8, Hrsg. M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983
- [kle87]: J. Kleinman, R.M. Park, S.B. Qadri, J. Appl. Phys. **61**, 2067 (1987)
- [kor96]: K.P. Korona, A. Wyszomolek, K. Pakula, R. Stepniowski, J.M. Baranowski, I. Grzegory, B. Lukznik, M. Wroblewski, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. **69**, 788 (1996)
- [kos96]: F.K. Koschnick, K. Michael, J.M. Spaeth, B. Beaumont, P. Gibart, Phys. Rev. **B 54**, R11042 (1996)
- [kro96]: A. Krost, G. Bauer, J. Woitok, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Hrsg. G. Bauer und W. Richter, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [kud92]: G. Kudlek, J. Gutowski, J. Luminescence **52**, 55 (1992)
- [kuk90]: H. Kukimoto, J. Crystal Growth **101**, 953 (1990)
- [kum90]: K. Kumazaki, K. Imai, A. Odajima, phys. stat. sol. (a) **119**, 177 (1990)
- [kur95]: E. Kurtz, S. Einfeldt, J. Nürnberger, S. Zerlauth, D. Hommel, G. Landwehr, phys. stat. sol. (b) **187**, 393 (1995)
- [kur96]: E. Kurtz, J. Nürnberger, B. Jobst, H. Baumann, M. Kuttler, S. Einfeldt, D. Hommel, G. Landwehr, K. Bethge, D. Bimberg, J. Crystal Growth **159**, 289 (1996)
- [kuz89]: H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie - Eine Einführung*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1989
- [lac70]: J.L. LaCombe, J.C. Irwin, Solid State Commun. **8**, 1427 (1970)
- [lan77]: J.S. Lannin, Phys. Rev. **B 15**, 3863 (1977)
- [lan95]: G. Landwehr, D. Hommel, phys. stat. sol. (b) **187**, 269 (1995)
- [lau87]: P. Lautenschlager, M. Carriga, S. Logothetidis, M. Cardona, Phys. Rev. **B 35**, 9174 (1987)
- [LB82]: Landoldt-Börnstein, Neue Serie, Gesamtherausgeber K.-H. Hellwege, Gruppe III, Kristall- und Festkörperphysik, Band 17 Halbleiter, Teilband b, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- [LB82a]: dito, Teilband a
- [LB82b]: dito, Teilband c
- [lee88]: Y.R. Lee, A.K. Ramdas, L.A. Kolodziejewski, R.L. Gunshor, Phys. Rev. **B 38**, 13143 (1988)
- [lei91]: T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T.D. Moustakas, R. J. Graham, J. Scanlon, Appl. Phys. Lett. **59**, 944 (1991)
- [lei92]: T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, J. Appl. Phys. **71**, 4933 (1992)
- [lid94]: D. R. Lide, H.P.R. Fregerikse, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl., CRC Press, Boca Rato, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994
- [lim88]: W. Limmer, *Resonante Raman-Streuung an LO-Phononen in II-VI Halbleitern*, Dissertation, Universität Regensburg, 1988
- [lim90]: W. Limmer, H. Leidner, K. Jakob, W. Gebhardt, W. Kauschke, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, Phys. Rev. **B 42**, 11325 (1990)
- [log94]: S. Logothetidis, J. Petalas, M. Cardona, T.D. Moustakas, Phys. Rev. **B 50**, 18017 (1994)
- [los98]: M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, P.R. Lefebvre, E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. **B 16**, 2665 (1998)
- [lot88]: P.P. Lottici, phys. stat. sol. (b) **146**, K81 (1988)
- [lou64]: R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423 (1964)
- [lüt98]: H. Lüth, *'Surfaces and Interfaces of Solid Materials'*, 3. Aufl., Springer Study Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, etc., 1998
- [mad96]: O. Madelung, *Semiconductors - Basic Data*, 2. überarb. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [mad96]: O. Madelungen (Hrsg.), *Semiconductors - Basic Data*, 2. überarb. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, New York, ect., 1996 2; O. Madelungen (Hrsg.), *Semiconductors - Basic Data*, 2. überarb. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, New York, ect., 1996
- [mat74]: J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974)
- [mat90a]: N. Matsumura, T. Fukada, J. Saraie, *Proceeding 4<sup>th</sup> International Conference on II-VI Compounds, Berlin(West), 1989*, in J. Cryst. Growth **101**, 61 (1990)
- [mat90b]: N. Matsumura, M. Tsubokura, K. Miyagawa, N. Nakamura, Y. Miyanagi T. Fukada, J. Saraie, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L723 (1990)
- [mat91]: N. Matsumura, T. Fukada, K. Senga, Y. Fukushima, J. Saraie, J. Crystal Growth **111**, 787 (1991)
- [maz56]: P. Mazur, E.W. Montroll, R. B. Potts, J. Wash. Acad. Sci. **46**, 2 (1956)

- [mcd96]: J.A. McDonald, *Bright Lights & Fast Times for Optoelectronics in the USA*, CSID, S. 40, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1996, ISBN 1 85617 3240
- [meh97]: M. Mehendale, S. Sivananthan, W.A. Schroeder, Appl. Phys. Lett. **71**, 1089 (1997)
- [men84]: J. Menendez, M. Cardona, Phys. Rev. **B 29**, 2051 (1984)
- [men85]: J. Menéndez, M. Cardona, L.K. Vodopyanov, Phys. Rev. **B 31**, 3705 (1985)
- [mig90]: M. Migita, A. Taike, M. Shiiki, H. Yamamoto, J. Crystal Growth **101**, 835 (1990)
- [min97]: A.M. Mintairov, P.A. Blagnov, V.G. Melehin, N.N. Faleev, J.L. Merz, Y. Qui, S.A. Nikishin, H. Temkin, Phys. Rev. **B 56**, 15836 (1997)
- [mir94]: J.A. Miragliotta, in *Properties of Group III Nitrides*, Hrsg. J.H. Edgar, INSPEC, IEE, London (1994)
- [mit85]: H. Mitsuhashi, I. Mitsuishi, M. Mizuta, H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L578 (1985)
- [mol94]: R.J. Molnar, T.D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 4587 (1994)
- [mol94b]: R.J. Molnar, T.D. Moustakas, J. Appl. Phys. **76**, 4587 (1994)
- [mon74]: B. Monemar, Phys. Rev. **B 10**, 676 (1974)
- [moo69]: A. Mooradian, G.B. Wright, in: *The Physics of Selenium and Tellurium*, Pergamon, Oxford, 1969
- [mor89]: K. Morimoto, J. Appl. Phys. **66**, 4206 (1989)
- [mor94]: H. Morcoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994)
- [mou93]: T.D. Moustakas, T. Lei, R.J. Molnar, Physica B **185**, 36 (1993)
- [nak00]: S. Nakamura, S.F. Chichibu (Hrsg.), *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*, Taylor & Francis, London, New York, 2000
- [nak88]: S. Nakashima, A. Fujii, K. Mizoguchi, A. Mitsuishi, K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1327 (1988)
- [nak95]: S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, Jpn. J. Appl. **34**, L1332 (1995)
- [nak96a]: S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L74 (1996)
- [nak96b]: S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L217 (1996)
- [new89]: P.R. Newbury, K. Shahzad, J. Petruzello, D. A. Cammack, J. Appl. Phys. **66**, 4950 (1989)
- [nic99]: <http://www1a.mesh.ne.jp/nichia/vlashome-e.htm>
- [nis84]: T. Nishioka, Y. Shinoda, Y. Ohmachi, J. Appl. Phys. **57**, 276 (1985)
- [nom88]: T. Nomura, M. Miyao, K. Ishikawa, Y. Suzuki, M. Hagino, Appl. Surf. Sci. **33/34**, 1176 (1988)
- [nye85]: J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals - Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, Paperback-Ausgabe 1985
- [odo91]: K.P. O'Donnell, X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1991)
- [oga96]: K. Ogata, D. Kawaguchi, T. Kera, Sz. Fujita, Sg. Fujita, J. Cryst. Growth **159**, 312 (1996)
- [oga97]: K. Ogata, D. Kawaguchi, T. Kera, Sz. Fujita, Sg. Fujita, Mater. Sci. Engng. **B43**, 5 (1997)
- [ohk88]: K. Ohkawa, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, Phys. Rev. **B 38**, 12465 (1988)
- [ohk95]: K. Ohkawa, H. Takeishi, S. Hayashi, S. Yoshii, A. Tsujimura, T. Karasawa, T. Mitsuyu, phys. stat. sol. (b) **187**, 291 (1995)
- [ole81]: D. Olego, M. Cardona, Phys. Rev. **B 24**, 7217 (1981)
- [ole88]: D.J. Olego, K. Shahzad, D.A. Cammack, H. Cornelissen, Phys. Rev. **B 38**, 5554 (1988)
- [ole91]: D. J. Olego, J. Petruzello, T. Marshall und D. Cammack, Appl. Phys. Lett. **59**, 961 (1991)
- [ole92]: D.J. Olego, J. Petruzello, T. Marshall, D. Cammack, J. Crystal Growth **117**, 324 (1992)
- [ort98]: J.W. Orton, C.T. Foxon, Rep. Prog. Phys. **61**, 1 (1998)
- [pag96]: O. Pages, M.A. Renucci, O. Briot, R.L. Aulombard, J. Appl. Phys. **80**, 1128 (1996)
- [pan75]: J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1975
- [par90]: R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. DePuydt, M.A. Haase, Appl. Phys. Lett. **57**, 2127 (1990)
- [par92]: R.M. Park, J. Vac. Sci. Technol. **A 10**, 701 (1992)
- [päß97]: R. Päßler, F. Blaschta, E. Griebel, K. Papagelis, B. Haserer, T. Riesinger, S. Ves, W. Gebhardt, phys. stat. sol. (b) **204**, 685 (1997)
- [ped96]: M.R. Pederson, K. Jackson, D.V. Porezag, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, Phys. Rev. **B 54**, 2863 (1996)
- [peo85]: R. People, J.C. Bean, Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985)
- [per92]: P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J.P. Itie, I. San Miguel, I. Grzegory, A. Polian, Phys. Rev. **B 45**, 83 (1992)
- [pet93]: J. Petruzello, J. Gaines, P. van der Sluis, D. Olego, C. Ponzoni, Appl. Phys. Lett. **62**, 1496 (1993)
- [pin69]: A.S. Pine, P.E. Tannenwald, Phys. Rev. **178**, 1424 (1969)
- [ple86]: W. Pletschen, N. Esser, H. Münder, D.R.T. Zahn, J. Geurts, W. Richter, Surf. Sci. **178**, 140 (1986)
- [pol80]: W.B. Pollard, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. **B 21**, 760 (1980)
- [poz98]: G. Pozina, I.G. Ivanov, B. Monemar, J.V. Thordson, T.G. Andersson, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 29 (1998)
- [pri97]: K.A. Prior, W. Meredith, G.D. Brownlie, Z. Zhu, P.J. Thompson, J.S. Milnes, I.S. Hauksson, G. Horsburgh, T.A. Steele, S.Y. Wang, B.C. Cavenett, Mater. Sci. Engng. **B 43**, 9 (1997)

- [ram89]: M. Ramsteiner, C. Wild, J. Wagner, *Applied Optics* **28**, 4017 (1989)
- [ram94]: G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martinez, R.C. Powell, J.E. Green, *Phy. Rev. B* **50**, 8433 (1994)
- [red63]: D. Redfield *Phys. Rev.* **130**, 916 (1963)
- [ren73]: J.B. Renucci, W. Richter, M. Cardona, E. Schönherr, *phys. stat. sol. (b)* **60**, 229 (1973)
- [ric76]: W. Richter, *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 78, Hrsg. G. Höhler, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976
- [ric81]: H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, *Solid State Comm.* **39**, 625 (1981)
- [ric96]: W. Richter, D.R.T. Zahn, in *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, S. 24, ed. G. Bauer, W. Richter, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996
- [sam87]: L. Samuel, Y. Brada, A. Burger, M. Roth, *Phys. Rev. B* **36**, 1168 (1987)
- [sam88]: L. Samuel, Y. Brada, R. Beserman, *Phys. Rev. B* **37**, 4671 (1988)
- [san73]: A. San, *J. Appl. Phys.* **44**, 523 (1973)
- [sar80]: Sargent-Welch Scientific Company, *Table of Periodic Properties of the Elements*, Katalog-Nr. S-18806, copyright 1980
- [sch94]: A. Schneider, K.-P. Geyzers, F.E.G. Guimarães, M. Heuken, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **3**, 261 (1994)
- [sha71]: R.I. Sharp, E. Warming, *J. Phys. F* **1**, 570 (1971)
- [she74]: Y.R. Shen, *Phys. Rev. B* **9**, 622 (1974)
- [she91]: M.E. Sherwin, *J. Appl. Phys.* **69**, 8423 (1991)
- [shi80]: Y. Shirakawa, H. Kukimoto, *J. Appl. Phys.* **51**, 2014 (1980)
- [sie95]: H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thomsen, B.K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln, K. Lischka, *Solid State Comm.* **96**, 943 (1995)
- [sie97]: H. Siegle, A. Hoffmann, L. Eckey, C. Thomsen, J. Christen, F. Bertram, D. Schmidt, D. Rudloff, K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2490 (1997)
- [sie97b]: H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A.P. Litvinchuk, A. Hoffman, C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **55**, 7000 (1997)
- [sit90]: Z. Sitar, M.J. Paisley, B. Yan, J. Ruan, W.J. Choyke, R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 316 (1990)
- [sol75]: J.R. Solin, H. Merkelo, *Phys. Rev. B* **12**, 624 (1975)
- [ste94]: K.S. Stevens, A. Ohtani, A.F. Schwartzman, R. Beresford, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1186 (1994)
- [str91]: S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D.J. Smith, W.J. Choyke, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991)
- [sug97]: H. Sugiyama, m. Shinohara, K. Wada, *Appl. Surf. Sci.* **117/118**, 546 (1997)
- [tab96]: A. Tabata, R. Enderlein, J.R. Leite, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, D. Schikora, M. Kloidt, K. Lischka, *J. Appl. Phys.* **79**, 4137 (1996)
- [tak89]: T. Takeuchi, C. MAezawa, T. Nomura, K. Ishikawa, M. Miyao, M. Hagino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 530 (1989)
- [tan80]: K. Tanabe, J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta* **36A**, 341 (1980)
- [tan92]: T.L. Tansley, R.J. Egan, *Phys. Rev. B* **45**, 10942 (1992)
- [tau94]: W. Taudt, B. Wachtendorf, R. Beccard, A. Wahid, M. Heuken, A.L. Gurskii, K. Vakarelska, *J. Cryst. Growth* **145**, 582 (1994)
- [tei94]: H. Teisseyre, P. Perlin, T. Suski, Grzegory, S. Porowski, J. Jun, A. Pietraszko, T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* **76**, 2429 (1994)
- [thu65]: C.D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 785 (1965)
- [tra89]: C. Trallero-Giner, A. Cantarero, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **40**, 4030 (1989)
- [tro76]: R. Trommer, E. Anastassakis, M. Cardona in *Light Scattering in Solids*, Hrsg. M. Balkanski, R.C.C. Leite, S. Porto, Flammarion, Paris, 1976
- [uet86]: M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, E. Hanamura, in *Excitonic Processes in Solids*, Springer Series in Solid-State Sciences 60, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986
- [ull91]: B. Ullrich, C. Bouchenaki, *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, L1285 (1991)
- [ull96]: B. Ullrich, H. Ezumi, S. Keitoku, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2985 (1996)
- [urb53]: F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953)
- [van70]: J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970)
- [var67]: Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967)
- [wag88a]: J. Wagner, C.R. Fritzsche, *J. Appl. Phys.* **64**, 808 (1988)
- [wag88b]: J. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1158 (1988)
- [wal93]: C.T. Walker, J.M. DePuydt, M.A. Haase, J. Qiu, H. Cheng, *Physica B* **185**, 27 (1993)
- [wal95]: C.G. Van de Walle, D.B. Laks, *Solid State Commun.* **93**, 447 (1995)
- [wan93]: K. Wang, J. Singh, D. Pavlidis, *J. Appl. Phys.* **76**, 3502 (1993)
- [wei75]: B.A. Weinstein, G.J. Piermarini, *Phys. Rev. B* **12**, 1172 (1975)

- [wei84]: B.A. Weinstein, R. Zallen, in *Light Scattering in Solids IV*, Hrsg. M. Cardona, G. Güntherodt, Topics in Applied Physics Vol. 54, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1984
- [wer97]: T. Werninghaus, *Micro-Raman Spectroscopy Investigations of Hard Coatings*, Dissertation, TU Chemnitz, 1997
- [yan96]: H. Yang, O. Brandt, K. Ploog, phys. stat. sol. (b) **194**, 109 (1996)
- [yao87]: T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida, I. Fujimoto, J. Crystal Growth **81**, 518 (1987)
- [yos79]: S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Takakda, H. Hayakawa, S. Gonda, A. Itoh, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 990 (1979)
- [yos82]: S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, J. Appl. Phys. **53**, 6844 (1982)
- [yos83a]: S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983)
- [yos83b]: S. Yoshida, S. Misawa, S. Gonda, J. Vac. Sci. Technol. **B 1**, 250 (1983)
- [zah97]: D.R.T. Zahn, A. Schneider, D. Drews, J. Raman Spectroscopy **28** 825 (1997)
- [zha96]: J.M. Zhang, S.C. Shen, S.P. Guo, S.X. Yuan, J. Phys. D; Appl. Phys. **29**, 2162 (1996)
- [zho87]: J. Zhou, H. Goto, N. Sawaki, I. Akasaki, phys. stat. sol. (a) **103**, 619 (1987)
- [zhu95]: Z. Zhu, G. Horsburgh, P.J. Thompson, G.D. Brownlie, S.Y. Wang, K.A. Prior, B.C. Cavenett, Appl. Phys. Lett. **67**, 3927 (1995)
- [zub95]: A.S. Zubrilov, V.I. Nikolaev, D.V. Tsevetkov, V.A. Dimitriev, K.G. Irvine, J.A. Edmond, C.H. Carter, Appl. Phys. Lett. **67**, 533 (1995)

## Erklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich erkläre, nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt zu haben.

Ich erkläre, obige Angaben wahrheitsgemäß gemacht zu haben und erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz vom 15. März 1995 an.

11. Oktober 2000

# Thesen

- Der Schwefelgehalt  $x$  von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  kann anhand der relativen Frequenzlage der ZnSe- und ZnS-ähnlichen Raman-Moden erster Ordnung sowie deren Streuung zweiten Ordnung bestimmt werden.
- Die Verbreiterung bzw. Verringerung der Bandlücke  $E_0$  von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten bedingt durch die tensile bzw. kompressive Verspannung, hervorgerufen durch das epitaktische Wachstum auf GaAs(100), kann anhand von temperaturinduzierten Raman-Resonanzmessungen ermittelt werden. Die Veränderung von  $E_0$  ist abhängig vom Schwefelgehalt  $x$  und relaxierte  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten auf GaAs(100) werden hiernach bei  $x = 0.08$  erwartet.
- $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten mit dem Schwefelgehalt ( $x \geq 0.16$ ) haben bei hohen Temperaturen ( $T = \text{RT} \dots 550^\circ\text{C}$ ) für die LO- und 2LO-Raman-Streuung eine reine auslaufende Streuresonanz ( $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}$ ). Sie wird als störstelleninduzierter resonanter Streumechanismus identifiziert. Bei  $x \leq 0.07$  liegt ein resonanter intrinsischer Streuprozess vor, der eine Mischung aus einlaufender und auslaufender Resonanz  $\hbar\omega_i = E_0 + \hbar\Omega_{LO}/2$  ist.
- Amorphes As, das eine homoepitaktische GaAs/GaAs(100)-Heterostruktur bedeckt, kann während 10-minütiger Temperung bei  $430^\circ\text{C}$ , vollständig desorbiert werden, ohne einen Phasenübergang zu vollziehen.
- Amorphes Se hat einen Phasenübergang (Kristallisation in trigonales Se) zwischen  $90^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ . Eine vollständige Desorption wurde bei  $150^\circ\text{C}$  erzielt.
- Amorphes Sb, das bei Raumtemperatur von einer ZnSe/GaAs-Heterostruktur adsorbiert wird, hat einen Phasenübergang (Kristallisation in trigonales Sb) bei einer kritischen Schichtdicke von 13.5 nm. Bei einer Temperung von  $280^\circ\text{C}$  über 30 min kann diese Schicht ohne weiteren Phasenübergang vollständig desorbiert werden.
- An ZnSe/GaAs-Heterostrukturen mit hochdotierten GaAs:Si-Substrat konnte bei einer Temperung von  $280^\circ\text{C}$  über 30 min eine Segregation des Si an die Grenzfläche der Heterostruktur beobachtet werden. Dort werden Si-Cluster gebildet.
- Schichtdicken ab 11 nm können beim Wachstum von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  beobachtet werden und die Schichten zeigen eine gute strukturelle Qualität.
- Beim Wachstum von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht wurde keine signifikante Änderung der Stöchiometrie zwischen Se und S mit zunehmender Schichtdicke festgestellt ( $\Delta x = \pm 0.01$ ).
- $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten weisen beim Wachstum unter ständiger Anregung mit Laserlicht oberhalb von  $E_0$  eine photoinduzierte Se-Desorption auf.
- Das Modell zur Berechnung der kritischen Schichtdicke nach Matthews und Blakeslee [mat74] gibt zu geringe und das Modell nach People und Bean [peo85] zu große Werte für die kritische Schichtdicke der  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten an.
- Das Modell [hay91] zur Bestimmung der Phononfrequenzen und der Halbwertsbreiten für Raman-Moden von ternären  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht ist nicht hinreichend, wenn zusätzlich strukturelle Defekte wie Versetzungen in der Schicht auftreten.
- ZnSe:N-Schichten hergestellt unter Verwendung der rf-Plasmaquelle werden nur amorph abgeschieden. Diese strukturelle Eigenschaft verschlechtert verglichen zu undotiertem ZnSe das Intensitätsverhältnis zwischen LO- und 2LO-Phononstreuung. Ein Resonanzmaximum bei temperaturinduzierten Raman-Resonanzmessungen konnte daher nicht gefunden werden. Die Streuintensität ist hier im wesentlichen durch die Lichtabsorption in der Schicht bestimmt.



- Bei der N-Dotierung von ZnSe konnte neben dem hohen Stickstoffeinbau in der ZnSe:N-Schicht auch ein hoher Einbau in das entsprechende GaAs-Substrat beobachtet werden.
- Atomarer und ionisierter Stickstoff haben keinen wesentlichen Einfluß auf das ZnSe:N-Wachstum. Es wird angenommen, dass neutrale Stickstoffradikale das amorphe Wachstum von ZnSe:N verursachen.
- Bei der Nitridierung von GaAs(100) bei 600°C wurde ebenso ein Stickstoffeinbau unter Bildung einer kompressiven Verspannungen im GaAs beobachtet. Dabei wurden an der Oberfläche des GaAs GaN-Kristalle und As-Cluster gebildet, die erheblich die Oberflächenmorphologie des GaAs zerstört haben.
- Eine Nitridierung des GaAs(100)-Substrate bestimmt die kristalline Phase des darauf aufgetragenen GaN. Rein hexagonale und gemischte hexagonal/kubische Phasen des GaN konnten beobachtet werden.
- Beim GaN-Wachstum auf GaAs(100) und Si(111) konnte anhand der Frequenzverschiebung der GaAs-LO- sowie Si-LO/TO-Phononmoden ein Einbau von Stickstoffradikalen und von GaN in den Substraten festgestellt werden.
- Verspannungen in den entsprechenden Substraten bilden sich während der Abscheidung der ersten 50 nm der GaN-Schicht.
- Eine GaN-Pufferschicht, die bei einer Temperatur niedriger als die der anschließenden GaN-Deposition hergestellt wurde ( $T < T_g$ ), kann den Stickstoffeinbau reduzieren und die Verspannung der Substrate ist dadurch geringer.
- Eine GaN-Schicht kann auf einer GaN-Pufferschicht ( $T < T_g$ ) zunächst verspannt abgeschieden werden, relaxiert aber mit zunehmender Schichtdicke.
- Die Wachstumsrate von GaN ist signifikant von der Oberflächenmorphologie des Substrates abhängig und ändert sich mit zunehmender Schichtdicke.

## Lebenslauf

Andreas Schneider

### persönliche Daten

20. Dezember 1963      geboren in Köln

Familienstand:        ledig

Staatsangehörigkeit:    deutsch

### Ausbildung und beruflicher/wissenschaftlicher Werdegang

1970 — 1974            Grundschule Köln-Dünnwald

1974 — 1975            städt. Gymnasium Köln-Dünnwald

1975 — 1983            städt. Gymnasium Köln-Weiden (Abschluß: Abitur)

März 1985 —            Studium der Physik an der RWTH Aachen

Februar 1994            Abschluß Diplom

1994 — 1995            Aufbaustudium Umweltwissenschaften an der RWTH Aachen

Dezember 1994 —      wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Halbleiterphysik  
Februar 1998            (TU Chemnitz)

seit September 1998    Research Fellow am Rutherford Appleton Laboratory, UK, im  
Rahmen des europäischen TMR-Projektes MICROSYNC

### Staatsbürgerlicher Dienst

1983 — 1985            Zivildienst (Rheinische Landesschule für Körperbehinderte Köln)

Chemnitz, den 11.10.2000

# Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. D. R. T. Zahn

für die Gelegenheit zur Anfertigung dieser Dissertation sowie für seine Betreuung dieser Arbeit, die zahlreichen Ratschläge und die fruchtbaren Diskussionen.

Prof. Dr. J. Geurts und Prof. Dr. H.-J. Hinneberg

für ihre Bereitschaft, das Gutachten der Arbeit zu übernehmen und für ihr Interesse an dieser Arbeit.

Dr. D. Drews

für die enge Zusammenarbeit im Labor, die Einführung in das Raman-Monitoring und die konstruktiven Hinweise und Diskussionen.

Dr. T. Werninghaus

für die Bereitschaft, mir das *Spatial Correlation-Modell* näher zu bringen, und für die Bereitstellung seines Simulationsprogramms.

Dipl-Phys. N. Hartmann und der Arbeitsgruppe von Prof. Gerlich

für die TITAP-Untersuchungen an der Plasmaquelle.

Dr. J. Woitok und Dr. A. Ehrlich

für die XRD-Messungen und die Überlassung der Daten.

Dr. D. Woolf

für die Substratherstellung von a-As/GaAs(100) und a-Se/ZnSe/GaAs(100).

Dr. M. Heuken

für die Überlassung von  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -MOVPE-Proben.

Dipl.-Ing. A. Fechner

für seine spontane Hilfsbereitschaft und guten Ideen für Improvisationen.

Allen Kollegen und Kolleginnen der TU Chemnitz,

insbesondere den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Halbleiterphysik

für die vielfältigsten Dinge, die während einer Promotion anfallen.

Prof. R. A. Lawes und Dr. S. E. Huq

für die Möglichkeit, meine Dissertation parallel zu den neuen Anforderungen meiner jetzigen Tätigkeit fertigstellen zu können.

meinen Eltern, die mich immer und in allem unterstützt haben.